

• 试验研究 Experimental Research •
DOI: 10.16410/j.issn1000-8365.2019.05.001

ZG35Cr26Ni12WNRE 奥氏体耐热钢的研制

刘锐卓, 张 策, 王成铎, 王光辉, 杨 洋, 孙玉福
(郑州大学 材料科学与工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 在 ZG35Cr26Ni8NRE 炼镁还原罐用耐热钢的基础上, 开发了 ZG35Cr26Ni12WNRE 奥氏体耐热钢, 并研究了新研制耐热钢的组织结构和蠕变性能。结果表明, 新研制耐热钢的奥氏体基体固溶有较多的碳元素, 含有较少的大尺寸(几十微米)颗粒状和蠕虫状碳化物相, 在高温条件下会析出较多的超细颗粒(1 微米左右)碳化物相; 新研制耐热钢在 1 000 °C、16 MPa 条件下的蠕变第二阶段蠕变速率为 0.000 2%·h⁻¹, 仅是 ZG35Cr26Ni8NRE 的 1/7, 高温蠕变性能大幅提高。

关键词: 奥氏体耐热钢; 组织结构; 蠕变性能

中图分类号: TG142; TG113

文献标识码: A

文章编号: 1000-8365(2019)05-0431-05

Development of ZG35Cr26Ni12WNRE Heat Resistant Austenitic Steel

LIU Ruizhuo, ZHANG Ce, WANG Chengduo, WANG Guanghui, YANG Yang, SUN Yufu
(School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Based on the heat-resistant steel ZG35Cr26Ni8NRE for magnesium reduction pot, ZG35Cr26Ni12WNRE heat-resistant austenitic steel was developed. The microstructure and creep properties of the newly developed heat-resistant steel were studied. The results show that the newly developed steel contains more carbon in the austenite matrix, and fewer large-sized (tens of microns) granular and worm-like carbide phases. Further, more ultrafine particle (about 1 micron) carbide phases will precipitate after it is treated at high temperature. The creep rate at second stage of the newly developed steel is 0.000 2%·h⁻¹ at 1 000 °C and 16 MPa, just 1/7 of the ZG35Cr26Ni8NRE steel. High temperature creep performance is greatly improved.

Key words: austenitic heat-resistant steel; microstructure; creep property

20 世纪 90 年代以来, 随着镁及镁合金用量增加, 我国凭借资源储量世界第一、价格成本低等优势, 镁产业发展迅速。2000 年全国原镁产量约 20 万吨, 几乎占世界原镁产量的 40%, 位居全球第一^[1,2]。2013 年, 中国原镁产量达 77 万吨, 约占世界总产量的 88%^[3]。目前, 我国原镁冶炼主要采用以硅铁为还原剂的外热硅热法(皮江法)。在皮江法炼镁过程中, 炼镁还原罐是一个非常关键的部件, 其性能和使用寿命对炼镁的技术指标有较大的影响, 同时也是原镁生产最为主要的成本构成^[4,5]。炼镁还原罐通常在温度为 1 150~1 200 °C、抽真空、氧化气氛条件

下工作, 因此进行周期性生产时容易发生高温氧化、高温蠕变及变形开裂, 从而影响其使用寿命^[6,7]。自皮江法问世以来, 国外炼镁厂几乎都用高镍耐热钢(如 ZG40Cr28Ni16)制造还原罐, 金属镍的价格昂贵, 因此生产成本比较高^[5,6]。我国多家企业用低镍型 ZG30Cr24Ni7SiN 耐热钢制作炼镁还原罐, 但是存在耐热性能较低、使用寿命较短(60~90 天)的问题^[8]。郑州大学孙玉福教授通过调整化学成分, 开发了 ZG35Cr26Ni8NRE 低镍型耐热钢, 其寿命比 ZG30Cr24Ni7SiN 耐热钢提高 20%~30%^[4]。皮江法炼镁过程中能耗比较高、生产效率比较低, 增大炼镁还原罐的直径是提高其生产效率、降低能耗的有效途径之一。但是, 增大炼镁还原罐的直径就对还原罐的耐热性和热稳定性提出了更高的要求。因此, 对 ZG35Cr26Ni8NRE 进行改良, 进一步提高其高温性能, 对降低镁的生产成本、提高企业经济效益有非常重要的意义。

1 试验材料与方法

本研究在 ZG35Cr26Ni8NRE 耐热钢 (1# 试样)

收稿日期: 2018-12-07

基金项目: 国家重点研发计划课题资助(2016YFB0301001); 河南省科技攻关计划项目(182102210012)

作者简介: 刘锐卓(1993-), 河南郑州人, 硕士生, 研究方向: 耐热材料加工。电话: 15093374802, E-mail: rui Zhuoliu@163.com

通讯作者: 王成铎(1979-), 河南南阳人, 博士, 副教授, 研究方向: 高性能金属材料制备及表征。电话: 0371-63887502, E-mail: wangcd@zzu.edu.cn

的基础上,添加 0.25%的钨,并将镍元素的含量由 8.0%提升至 12.0%,得到 ZG35Cr26Ni12WNRE 耐热钢(2# 试样),以期进一步提高耐热钢的高温性能,具体设计成分如表 1。

采用中频感应电炉进行熔炼,熔炼时依次加入普钢、高(低)碳铬铁、镍板、锰铁、钨铁及氮化铬铁,钢液出炉温度控制在 1 620~1 660 °C,出炉前在包内加入稀土合金,出炉后快速浇注。实验铸型用 Y 型试块水玻璃砂造型,铸型尺寸参照国家标准 GB/8492-2014《一般用途耐热钢合金铸件》中尺寸要求。采用电感耦合等离子体发射光谱仪 ICAP6300 检测浇注后耐热钢中镍和钨的成分,结果如下:1# 试样和 2# 试样中镍的含量分别是 8.1%和 11.9%;1# 试样中钨的含量小于 0.02%,2# 试样中钨的含量为 0.24%。

在 Y 型试块上切割 10 mm×10 mm×10 mm 的样品用于组织结构分析。金相组织用 4XC-PC 型倒置金相显微镜观察,观察前用 1g CuSO₄:20 mL HCl:20 mL

CH₃CH₂OH 溶液对抛光试样浸蚀 60 s。用 FEI-QUANTA-200 型扫描电子显微镜观察样品的微观形貌,并用其附带能谱仪(EDS)分析微区成分。采用岛津 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析合金的物相。高温蠕变试验在 RMT-D5 型电子式高温蠕变试验机上进行,蠕变试样根据国家标准《GB/T 2039-2012》进行加工。

2 试验结果及分析

2.1 耐热钢的组织结构

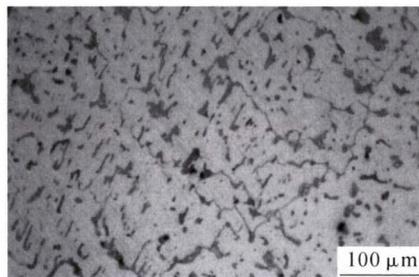
两种耐热钢的金相组织如图 1。图中浅灰色部分为耐热钢的奥氏体基体,深灰色部分为碳化物析出相。从图 1 可以看出,两种耐热钢的奥氏体基体上均分布着大小为几十微米的颗粒状和蠕虫状碳化物,但 2# 试样中碳化物含量比 1# 试样明显减少。可以判断,2# 试样含量较高的镍抑制碳从奥氏体中脱溶,从而降低碳化物析出倾向,显著减少碳化物数量。

图 2 为耐热钢的 XRD 分析结果。可以看出,1#

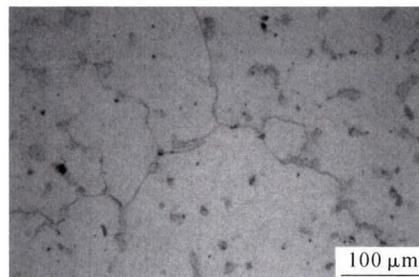
表1 耐热钢的设计成分 w(%)

Tab.1 Design chemical composition of heat-resistant steels

编号	C	Cr	Ni	Mn	N	Si	RE	W
1#	0.35~0.45	22.0~28.0	7.0~10.0	0.8~1.5	0.10~0.25	0.8~1.5	0.05~0.10	-
2#	0.35~0.45	22.0~28.0	10.0~14.0	0.8~1.5	0.10~0.25	0.8~1.5	0.05~0.10	0.25



(a)1#试样



(b)2#试样

图 1 耐热钢金相组织

Fig.1 Microstructure of heat-resistant steels

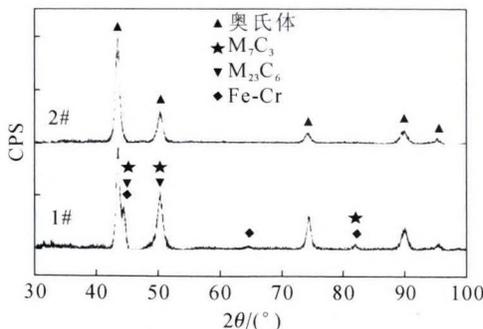


图 2 1# 和 2# 试样的 XRD 分析结果

Fig.2 XRD results of 1# and 2# samples

试样不但检测到大量的奥氏体,而且还检测到少量的 M₇C₃ 和 M₂₃C₆ 碳化物析出相以及 Fe-Cr 析出相;2# 试样则只检测出奥氏体基体相。结合图 1 中金相

组织,可以判断 2# 试样中析出相含量较少,超出 XRD 检测范围。

图 3(a)为 1# 试样 SEM 微观形貌图,图 3(b)、(c)、(d)、(e)分别是图 3(a)中 B、C、D、E 点的 EDS 元素分析结果。从图 3(b)和(c)可以看出,B 和 C 两处析出相主要由铬、铁和碳元素组成,其铬和铁与碳的原子比约为 2.9,介于 M₇C₃(原子比为 2.3)和 M₂₃C₆(原子比为 3.8)之间。D 处 EDS(见图 3(d))结果表明,该处析出相主要由铁元素组成,并含有一定的铬以及镍元素,但不含碳,结合图 2 中 XRD 分析结果,可以判断该析出相为 Fe-Cr 相。图 3(e)是基体上 E 处 EDS 分析结果,可以看出基体中碳的含量为 2.17%。

图 4(a)为 2# 试样 SEM 形貌,图 4(b)和(c)分别是图 4(a)中 B 和 C 点的 EDS 元素分析结果。由图 4(b)可以看出,B 处析出相主要由铬、铁和碳元素组成,其铬和铁与碳的原子比约为 2.3,与 M_7C_3 中金属与碳的原子比相同,可以推测该析出相为含碳量较高的 M_7C_3 。图 4(c)是基体上 C 处 EDS 分析结果,可以看出基体中碳的含量为 2.63%,比 1# 试样基体中碳含量高 0.46%。2# 试样中没有找到 F-Cr 相,

表明镍元素的增加可以有效抑制该相的析出,与文献结果相符^[9]。此外,2# 试样中也没有找到预期的 WC 相,这可能是钨含量较低,固溶到奥氏体基体的缘故^[10]。

2.2 高温处理后耐热钢的组织结构

为更好了解两种耐热钢在使用时的组织结构,我们将耐热钢在 1 050 °C 温度条件下处理 96 h。高温处理后两种耐热钢的金相组织如图 5 所示。可以

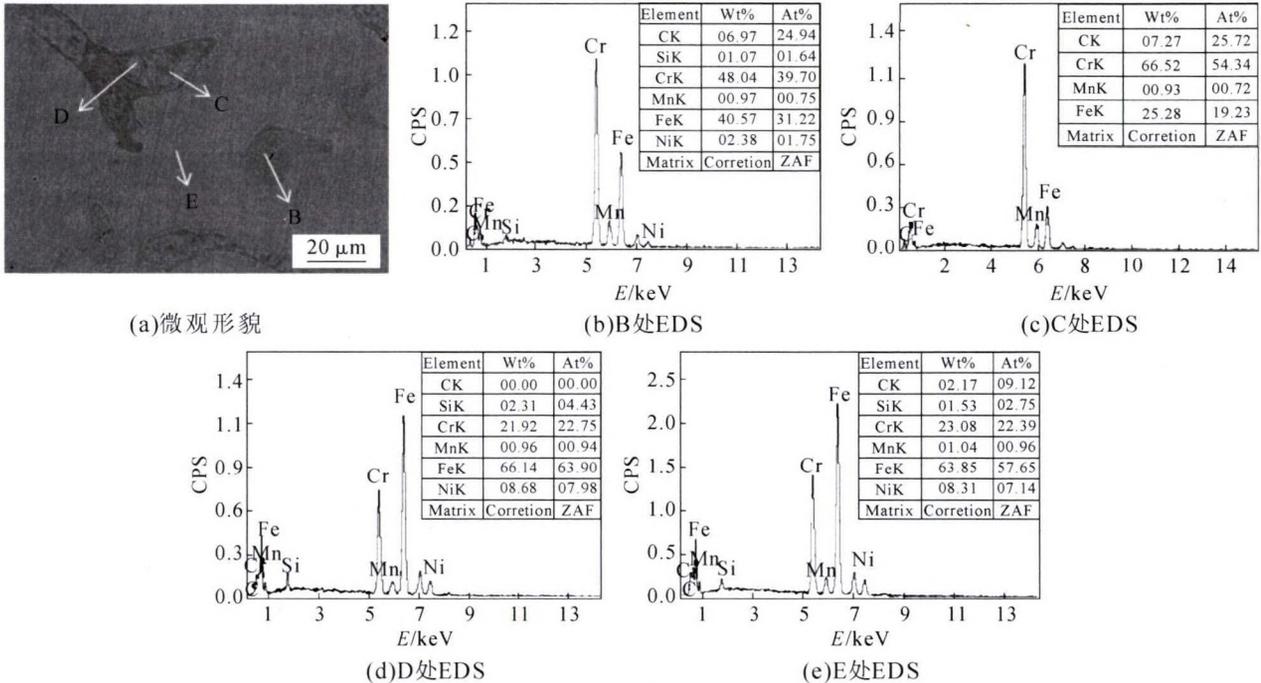


图 3 1# 试样微观形貌与 EDS 成分分析
Fig.3 Microstructure and EDS results of 1# sample

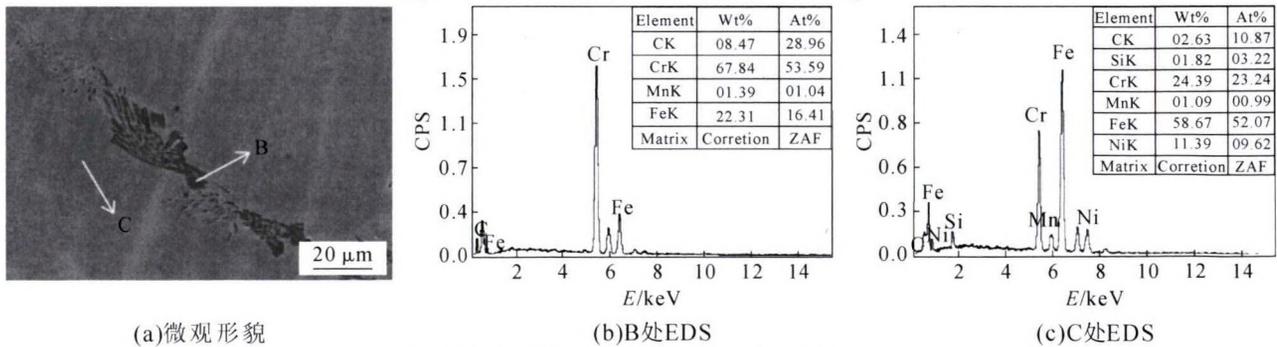


图 4 2# 试样微观形貌与 EDS 成分分析
Fig.4 Microstructure and EDS results of 2# sample

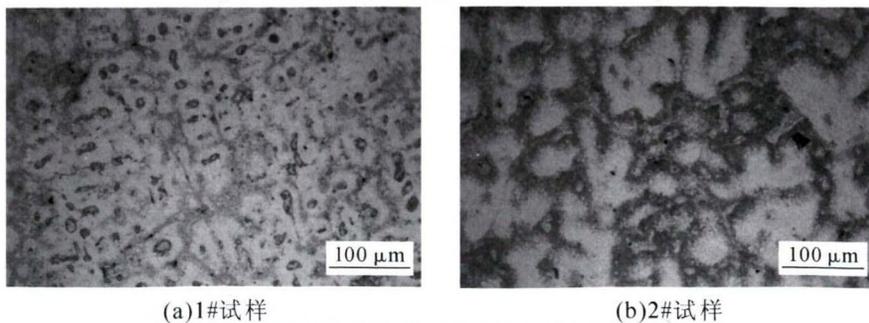


图 5 高温处理后耐热钢金相组织
Fig.5 Microstructure of heat-resistant steels after high temperature treatment

看出,1# 试样和 2# 试样中大尺寸(几十微米)析出相基本都呈颗粒状,但 1# 试样中大颗粒析出相的数量明显比 2# 试样多,而弥散的小颗粒析出相却没有 2# 试样密集。从图 3(e)和图 4(c)可知,2# 试样基体中碳的含量比 1# 试样基体高出 0.46%,较高的碳含量为 2# 试样在高温处理时析出较多弥散的小颗粒析出相创造了有利的条件。

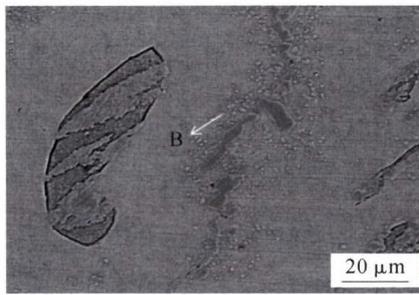
图 6(a)为高温处理后 1# 试样的 SEM 形貌,图 6(b)是图 6(a)中 B 点的 EDS 元素分析。由图 6(a)可以看出,1# 试样高温处理后小颗粒析出相的晶粒超细(1 微米左右),主要由铁、铬、镍和碳元素组成,铁、铬和镍与碳的原子比约为 3.1(见图 6(b))。

图 7(a)为高温处理后 2# 试样的 SEM 形貌,图 7(b)是图 7(a)中 B 点的 EDS 元素分析。由图 7(a)可以看出,2# 试样高温处理后超细颗粒析出相明显相

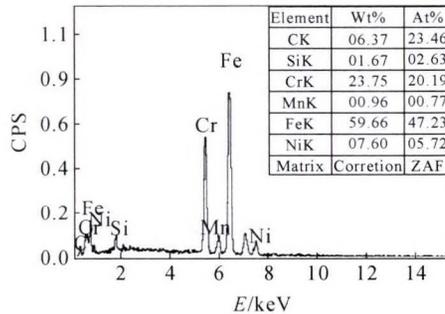
比 1# 试样多。超细颗粒析出相主要元素铁、铬和镍与碳的原子比约为 3.1(见图 7(c)),二者与 1# 试样中新析出相的 EDS 分析结果相近。

2.3 耐热钢的高温蠕变性能

高温蠕变性能在 1 000 °C、16 MPa 条件下测试,80 h 后卸载外加载荷,实验结果如图 8 所示。可以看出,1# 与 2# 试样的蠕变曲线主要由蠕变第一阶段与蠕变第二阶段组成,由于试验时间较短蠕变曲线没有出现第三阶段;2# 试样蠕变第二阶段的蠕变速率为 0.000 2%·h⁻¹,仅是 1# 试样第二阶段蠕变速率(0.001 4%·h⁻¹)的 1/7。可见,2# 试样的高温蠕变性能明显好于 1# 试样。尽管 1# 试样中含有较多的大尺寸颗粒状和蠕虫状碳化物析出相,但 2# 试样在高温条件下析出了较多的弥散分布的超细颗粒碳化物,超细析出相具有更好的第二相强化效果,从而提

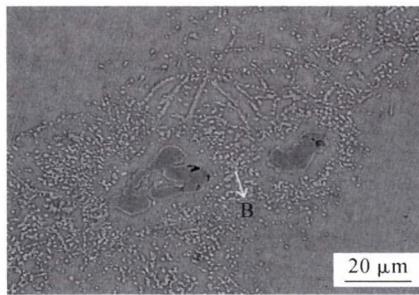


(a)微观形貌

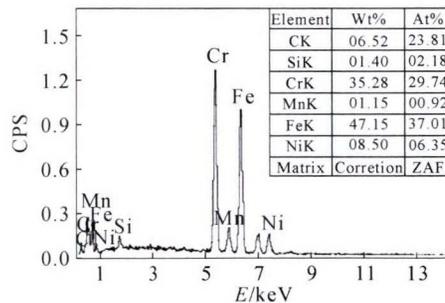


(b)B处EDS

图 6 高温处理后 1# 试样微观形貌与 EDS 分析
Fig.6 Microstructure and EDS results of 1# sample after high temperature treatment



(a)微观形貌



(b)B处EDS

图 7 高温处理后 2# 试样微观形貌与 EDS 分析
Fig.7 Microstructure and EDS results of 2# sample after high temperature treatment

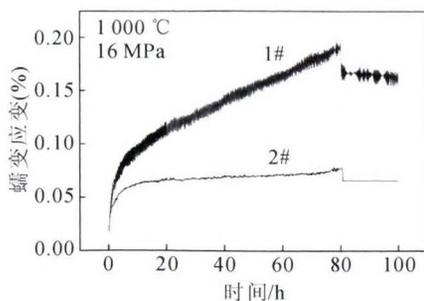


图 8 耐热钢的蠕变曲线
Fig.8 Creep curves of heat-resistant steels

升 2# 试样高温蠕变性能;此外,2# 试样奥氏体基体中固溶有较多的碳元素和少量的钨元素,固溶强化也是 2# 试样高温蠕变性能较好原因之一。

3 结论

(1)新研制的 ZG35Cr26Ni12WNRE 耐热钢与现有的 ZG35Cr26Ni8NRE 耐热钢相比,奥氏体基体固溶有较多的碳元素,含有较少的大尺寸颗粒状和蠕虫状碳化物相,但在高温条件下新研制的耐热钢会析出较多的超细颗粒碳化物相。

(2)新研制的 ZG35Cr26Ni12WNRE 耐热钢在 1 000 °C、16 MPa 条件下的蠕变第二阶段蠕变速率为 0.000 2%·h⁻¹, 仅是现有 ZG35Cr26Ni8NRE 耐热钢的 1/7, 高温蠕变性能大幅提高。

参考文献:

- [1] 左铁镞. 中国镁及镁合金发展战略 [J]. 科学中国人, 2006(2): 28-29.
- [2] 潘复生, 王敬丰, 章宗和, 等. 中国镁工业发展的机遇、挑战和责任[J]. 中国金属通报, 2008(2): 6-14.
- [3] 刘艳飞, 张艳, 于汶加, 等. 全球原镁需求预测及中国合理产能分析[J]. 资源科学, 2015, 37(5): 1047-1058.
- [4] 孙玉福. 炼镁还原罐材质 ZG35Cr26Ni8NRE 的研制 [J]. 热加工工艺, 2002, 31(3): 41-42.
- [5] 杨洋, 王成铎, 王光辉, 等. 铈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.
- [6] 夏兰廷. 防止炼镁还原罐耐热钢有害相的产生及高温性能的强化[J]. 铸造技术, 2002, 23(6): 352-354.
- [7] 陈小林. 炼镁还原罐铸件产生裂纹的原因及预防措施 [J]. 铸造技术, 2012, 33(8): 1004-1005.
- [8] 樊静波, 王鸿泉, 虎恩典, 等. 炼镁还原罐制造技术的现状与发展[J]. 机械工程师, 2003(1): 6-8.
- [9] 王荣峰, 夏兰廷, 王录才, 等. 合金化对还原罐用耐热钢力学性能的强化[J]. 铸造, 2007, 56(3): 300-302.
- [10] 邓想, 孙玉福, 赵靖宇. Ti、W 元素对抗磨耐热钢组织及其性能的影响[J]. 铸造技术, 2004, 25(12): 922-924.

T&F A 便携式非接触红外测温仪

铸造测温的跨越



采用德国技术, 激光/望远镜瞄准, 只要扣动按键, 炉内融化温度、出炉温度、浇包温度、浇注开始与終了温度、冒口溢流温度就会瞬间显示。全程检测, 快速、准确、方便。4米内目标不受距离影响。测温范围: 1000~2000°C, 铸铁、铸钢、铝铜不同合金发射率可调。

产品特点及技术参数

- ◎ 瞄准方式: 激光/望远镜瞄准
- ◎ 目标距离: 4 m 内测量与距离无关
- ◎ 激光聚焦: 3600 mm 距离激光聚焦为 24 mm 光斑
- ◎ 测量模式: 最大值/最小值显示/记忆功能
- ◎ 扫描功能: 对测量目标快速扫描并显示出测量的最大值
- ◎ 报警方式: 高低温声光报警
- ◎ 存储功能: 2000 个数据点

纳米级短波精确测量物体温度, 特别是熔融金属液态温度; 带 USB 接口及软件, 可设定仪器参数、存取数据可下载、连接计算机可以显示实时温度及温度曲线, 对合金融化及浇注温度的控制提供可靠的适时测量。

西安唐盛电子有限责任公司

地址: 西安市雁翔路132号开元新村4单元201室
 电话: 029-83290862 传真: 029-88473613
 Email: xatomson@163.com QQ: 517221382