

文章编号:1000-582X(2002)03-0094-03

# 含氮稀土耐热钢 H<sub>1</sub> 的研制

蒋汉祥, 孙善长, 杨德鑫

(重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044)

**摘要:**用作高温还原反应罐的 H<sub>0</sub> 耐热钢(1Cr25Ni20)性能优良,但生产成本高。笔者研制开发的含氮稀土 H<sub>1</sub> 耐热钢(3Cr25Ni8REN)具有镍低、性能优良的特点。H<sub>1</sub> 钢的高温抗氧化性能、高温持久强度和抗热疲劳性能均优于 H<sub>0</sub> 钢,可以长期在 1 200 °C 左右高温下工作,使用寿命为 H<sub>0</sub> 钢还原罐的 1.5 倍左右。H<sub>1</sub> 钢的生产成本仅为 H<sub>0</sub> 钢的 2/3 左右,其经济效益十分显著。文中叙述了选择 H<sub>1</sub> 耐热钢化学成分的理論依据;H<sub>1</sub> 和 H<sub>0</sub> 耐热钢的冶炼工艺,材料性能测试方法和测试数据,并作了两种钢的性能比较,结果表明 H<sub>1</sub> 钢完全可以替代 H<sub>0</sub> 钢用于制作生产 Mg、Ca 和 Ti 的还原罐。

**关键词:**含氮稀土耐热钢;熔炼工艺;材料性能

**中图分类号:**TF764.2

**文献标识码:**A

随着我国镁、钙、钛工业的迅速发展,作为生产这些金属必需的还原罐用量越来越大。还原罐通常采用 H<sub>0</sub>(1Cr25Ni20)耐热钢离心铸造而成,或用耐热不锈钢板焊接而成。H<sub>0</sub> 钢含 Ni 高达 20%,镍价格昂贵,因此研制开发节镍型耐热钢势在必行。

## 1 选择 H<sub>1</sub> 耐热钢的理论依据<sup>[1,2,6]</sup>

### 1.1 金属及其氧化物的比容

从抗氧化性能考虑,金属氧化物的比容( $C_{Me_2O_y}$ )小于金属比容( $C_{Me}$ ),则氧化层呈多孔疏松状,不可能致密牢固地复盖在金属表面,外界的氧可以不断地与金属接触氧化。反之,金属氧化物的比容大于金属比容,则构成一层致密的保护膜,防止金属继续氧化。部分金属氧化物比容与金属比容之比值  $K_c$  如表 1 所示。

表 1 金属氧化物比容与金属比容之比值  $K_c$

Na	Li	Ce	K	Be	Ca	Mg	Al	Pb
0.32	0.60	0.69	0.78	0.78	0.84	0.84	1.28	1.33
Zn	Ni	Si	Fe	Mn	Cu	Co	W	Cr
1.59	1.68	2.04	2.06	2.07	2.10	2.10	3.30	3.92

$K_c$  越大,越有利于形成致密的氧化膜。考虑到元素的其他性质、价格等因素,选择抗氧化性能好的 Ni、Cr、Mn、Si 为宜。

形成致密的氧化膜并不一定能防止氧化作用的进

行,因为在  $Me_xO_y$ -Me 界面处进行着  $O^{2-}$  和  $Me^{n+}$  的不断交换扩散,在氧化层中仍然溶解一些氧原子,并向金属内部扩散,氧化在界面处进行。

因此,提高材料抗氧化性能的条件是形成致密的氧化膜,使  $Me_xO_y$ -Me 界面上的扩散难以进行,后者决定于金属及其氧化物的性质。

**铁的氧化:**铁与氧作用形成三种氧化物,即 FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在 578 °C 以上,氧化层由内向外由 FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组成;铁能形成氧化层,但它的防氧化作用有限。若在钢中加入一定量的合金元素 Ni、Cr、Si 等,则先于 Fe 被氧化,形成有效的氧化物保护层。

### 1.2 合金元素在钢中的作用

**铬:**Cr 在纯  $\alpha$ -Fe 中的溶解度为无限,在纯  $\gamma$ -Fe 中的最大溶解度为 12% 左右;含有大约 0.5% C 时,在奥氏体中的最大溶解度大约为 20%,铬能提高合金钢的抗氧化性能、抗腐蚀性能和高温强度等。

**镍:**在纯  $\alpha$ -Fe 中的溶解度最大为 30%;在纯  $\gamma$ -Fe 中的溶解度为无限。铬钢中加入镍时,当其含量达到使钢呈奥氏体组织的程度,则钢具有良好的抗氧化性能。若 Ni 含量少,Cr 含量很高时,钢呈铁素体状态,则存在高温变脆的缺点。含 Cr 20% 以上时,增加 Ni 的含量有利于提高钢的抗氧化能力。对应于 Cr 的含量有

• 收稿日期:2001-11-28

作者简介:蒋汉祥(1943-),男,江苏丹阳人,重庆大学副教授。从事有色金属及合金钢的研究。

一个最佳 Ni 含量值。

硅:在  $\gamma$ -Fe 中的最大溶解度大约为 2%,含 0.35% C 时在奥氏体钢中的最大溶解度约 9%。在  $\alpha$ -Fe 中的最大溶解度大约 18.5%。硅在耐热钢中能提高其抗氧化性能。硅也是常用的脱氧剂。

锰:稳定奥氏体元素。使高温形成的奥氏体在冷却时不分解成马氏体。

碳:能提高合金钢强度,但对耐应力腐蚀裂纹性,特别是抗氧化性能不利。因为碳能夺取铬形成碳化物,使固溶体中的铬贫化,从而促进了晶间氧化作用。因此,耐热钢除非同时需要较高强度,一般含 C 量较低。

稀土元素:稀土元素(RE)在钢中作用有两个,一是净化作用,二是合金化作用。加入 RE 能有效地除去氧、硫、磷、氢、氮等气体,以及与杂质铅、铋、砷、铊、锡等形成熔点较高的化合物,从而有效地降低杂质元素对钢质量的影响。钢中加入 RE 使晶粒细化,明显改善钢的高温抗氧化性能和高温持久强度;改善钢的铸态组织及热加工性能,并提高其使用寿命。

氮:在低碳高铬钢中,N 使奥氏体组织的稳定性增加,引起  $\alpha \rightleftharpoons \gamma$  相转变,提高了抗氧化性能。由于形成硬度很高的氮化物,改善了钢的机械性能,尤其是强度大大提高了。就抗氧化性能而言,0.1%的 N 可以替代 4%的 Ni。

由上分析 H<sub>1</sub> 钢的化学组分为 Fe、Cr、Ni、Si、Mn、C、RE 和 N。以氮代替部分镍,用混合稀土金属改善钢的晶粒结构,从而提高耐热钢的高温抗氧化性能和高温持久强度,以达到 H<sub>0</sub> 钢的材料性能水平,理论上是不可能的。

## 2 主要原材料和设备

### 2.1 主要原材料

废钢、FeSi<sub>75</sub>、FeMn<sub>60</sub>、FeCr<sub>65</sub>、FeCrN、Al 粒、Ni 块、FeSiRE 以及 CaO、CaF<sub>2</sub> 等。

### 2.2 主要设备

10kg、150kg 中频感应炉、1.5t 三相电弧炉、二硅化钼箱式电炉、离心铸造机、钢锭模、砂模、250kg、500kg 锻压机、T47E10-1000kg 拉力机。

## 3 耐热钢熔炼工艺

### 3.1 熔炼 H<sub>1</sub> 耐热钢

对含氮稀土耐热钢的 RE 种类及含量、氮的含量进行了研究,然后选择了适宜的化学成分熔炼成 H<sub>1</sub> 耐热钢。其熔炼工艺为:废钢熔化,加石灰、萤石粉造渣,

加硅铁、锰铁、铬铁、含氮铬铁和镍块合金化,加铝粒脱氧,加稀土硅铁合金化除去钢液中气体和杂质,化验成分合格后出钢铸锭或离心浇注成耐热钢管。

### 3.2 熔炼 H<sub>0</sub> 耐热钢

按 1Cr25Ni20Si2 耐热钢成分进行配料熔炼,得到 H<sub>0</sub> 耐热钢。

## 4 耐热钢性能测试<sup>[2-5]</sup>

### 4.1 试样加工

H<sub>0-1</sub> 和 H<sub>1</sub> 耐热钢采用钢模铸锭,H<sub>0-2</sub> 采用砂模铸锭。钢锭经热锻成圆棒,再加工成试样。

- 1) 加工成标准圆柱体试样,供测试高温抗氧化性能;
- 2) 加工成标准试棒,供测试高温持久强度;
- 3) 按标准加工成偏心圆环,供测试热疲劳性能。

### 4.2 性能测试

#### 4.2.1 高温抗氧化性能

(I) 恒温不变称样:将圆柱体试样清洗、烘干、称重后放入加盖有孔的石英坩埚里,置于马弗炉中,在 950 °C 恒温 50 h,取出坩埚放入干燥器中冷却至室温,称样重,称数次,直至重量稳定不变,算出试样增重量。然后,再放入炉内,恒温 50 h,再取出冷却称重,算出试样增重量。如此重复进行,共测 10 次。

(II) 恒温变化称样:950 °C × 25 h,1 000 °C × 25 h,1 050 °C × 25 h,1 100 °C × 25 h,1 150 °C × 25 h × 4,共计 200 h,操作方法同上。

由(I)、(II)测试数据,计算出 H<sub>1</sub>、H<sub>0-1</sub> 和 H<sub>0-2</sub> 耐热钢的氧化速度和氧化速度比值,其结果见表 2。

表 2 高温抗氧化性能测试结果

试样	I		II	
	氧化速度 /g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup>	氧化速度 比值/%	氧化速度 /g·m <sup>-2</sup> ·h <sup>-1</sup>	氧化速度 比值/%
H <sub>1</sub>	0.025 6	60.81	0.033 3 <sup>*</sup> /0.029 9 <sup>**</sup>	55.82 <sup>*</sup> /67.80 <sup>**</sup>
H <sub>0-1</sub>	0.034 2	81.23	0.039 9/0.036 7	67.08/83.33
H <sub>0-2</sub>	0.042 1	100.0	0.059 5/0.044 0	100.00/100.00

\* 为 1 150 °C、100 h 平均数值; \*\* 为 950~1 150 °C、200 h 平均数值。

#### 4.2.2 高温持久强度

按 B899-77 方法进行,试样在 950 °C 条件下,采用 T47E10-1000kg 拉力机进行高温持久强度测试。以各组(每组 3 根)试样在相同温度、相同载荷条件下被拉断的时间表示高温持久强度的大小。测试数据见表 3 所示。

表3 高温持久强度测试结果

试样	载 荷					
	60 kg		50 kg		35 kg	
	$\sigma/\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	$h/\%$	$\sigma/\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	$h/\%$	$\sigma/\text{kg}\cdot\text{mm}^{-2}$	$h/\%$
H <sub>1</sub>	3.75	16.20/119.73	3.25	160.58/297.10	3.25	211.0/196.04
H <sub>0-1</sub>	3.72	13.53/100.00	3.13	54.04/100.00	3.15	107.63/100.00

$\sigma$ 为试样单位截面积上承受的载荷; $h/\%$ 为断裂时间/相对比值。

#### 4.2.3 热疲劳性能

将偏心圆环试样放在瓷坩埚内,置于马弗炉中,在1150℃下恒温12min,取出立即投入水中(室温)冷却,取出圆环抹干称重,然后再置于马弗炉中恒温12min,再取出立即水冷,取出圆环抹干称量,如此反复进行,观察试样开始变形的时间。并计算其单次平均变形值(一次热疲劳试验试样外径和内径的平均变形值)、变形相对比值(以H<sub>0-1</sub>钢试样外径和内径的单次平均变形值为100%计)、单次平均减重量(为试样单次热疲劳试验时单位重量试样的减重量)、减重相对比值(以H<sub>0-1</sub>钢试样的单次平均减重为100%计),其结果如表4和表5所示。

表4 试样出现裂纹及开始变形情况 次

试样	裂纹	变形	穿通裂纹
H <sub>1</sub>	54	141	180次尚未穿通
H <sub>0-1</sub>	51	51	93

表5 热疲劳测试结果

试样	单次平均 变形值/mm	变形相对比 值 / %	单次平均 减重量/g	减重相对 比值 / %
H <sub>1</sub>	0.00336/0.00391	10.20/10.24	0.00055	64.71
H <sub>0-1</sub>	0.03293/0.03781	100.00/100.00	0.00085	100.00

#### 4.3 性能分析

1) 由表2可知,H<sub>1</sub>钢的抗氧化性能比H<sub>0-1</sub>和H<sub>0-2</sub>钢好。

2) 由表3可知,H<sub>1</sub>钢的高温持久强度,60kg载荷时略高于H<sub>0-1</sub>钢,但在50kg和35kg载荷时远大于H<sub>0-1</sub>钢。

3) 由表4可知,H<sub>1</sub>钢出现裂纹的急热急冷次数略高于H<sub>0-1</sub>钢,但开始变形的急热急冷次数则远大于H<sub>0-1</sub>钢。

4) 由表5可知,H<sub>1</sub>钢的变形比值仅为H<sub>0-1</sub>钢的10.24%,可见H<sub>1</sub>钢的强度和刚度很好。H<sub>1</sub>钢的减重比值仅为H<sub>0-1</sub>钢的64.74%,表明在急热急冷时H<sub>1</sub>钢的抗氧化性能仍比H<sub>0-1</sub>钢好。

由上可知,H<sub>1</sub>钢的高温抗氧化性能、高温持久强

度和热疲劳性能三项指标均优于H<sub>0</sub>钢。

H<sub>1</sub>耐热钢生产技术已用于某厂,离心浇注出H<sub>1</sub>钢还原罐体(Φ450×2000mm和Φ360×3000mm),成品率比H<sub>0</sub>钢罐体高20%,并成功地消除了罐体的纵向裂纹和横向裂纹。H<sub>1</sub>钢液经炉外精炼砂铸罐底的成品率比H<sub>0</sub>钢高15%左右。经生产金属镁、金属钙厂家使用,认为H<sub>1</sub>钢罐高温的抗氧化性能和抗变形性能远比H<sub>0</sub>钢罐好,其使用寿命为H<sub>0</sub>钢罐的1.5倍左右。

H<sub>1</sub>钢含镍量仅为H<sub>0</sub>钢的40%左右,生产成本为H<sub>0</sub>钢的60%~65%左右。以年产1万吨计,一年可节约金属镍1200t左右,降低生产成本8000~8500万元。

## 5 结论

1) H<sub>1</sub>耐热钢的三项性能指标均优于H<sub>0</sub>钢。其中H<sub>1</sub>钢的高温氧化速度比值为H<sub>0-2</sub>钢的60.81%~67.80%。高温持久强度为H<sub>0-1</sub>钢的119.73%(载荷60kg时)或297.10%(载荷50kg时),抗热疲劳性能指标变形相对比值仅为H<sub>0-1</sub>钢的10.24%左右。

2) H<sub>1</sub>钢镍含量仅为H<sub>0</sub>钢的40%,节省了价格昂贵的金属镍,有利于降低生产成本。

3) H<sub>1</sub>钢还原罐的高温使用寿命为H<sub>0</sub>钢罐的1.5倍左右,有利于降低生产金属镁、钙和钛工厂的生产成本。

4) 生产H<sub>1</sub>钢还原罐的成品率比H<sub>0</sub>钢还原罐高15%~20%,生产成本则为H<sub>0</sub>还原罐的60%~65%,因此经济效益十分显著。

#### 参考文献:

- [1] 牧野芳久. 抗氧化性优良的奥氏体不锈钢[P]. J: 85043411 Int. Cl C21d 8/0.2, C22 C 38/58, 1985-09-27.
- [2] КОЛЧИН Т.Т.Н 对奥氏体不锈钢相成分、物理和力学性能的影响[J]. МЕТАЛЛОВ, 1986, (4): 35-38.
- [3] ТОЛОВАНЕНКО С.А. 耐蚀热强和稳定性钢及合金[J]. СТАЛЬ, 1986, (3): 87-89.
- [4] 岡村正芳. 耐高温奥氏体不锈钢[J]. Japan Atomic Energy Res, 1985, (12): 36-39.
- [5] 合金钢钢种手册编写组. 合金钢钢种手册, 第四册[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983.
- [6] 孙珍宝. 合金钢手册(上册)[M]. 北京:冶金工业出版社, 1984.

(下转第114页)

- al. Evaluation of IAWQ Activated Sludge Model NO. 2 Using Steady - State Data from Four Full - Scale Wastewater Treatment Plants[J]. Water Environment Research, 1998, 70 (6):1 216 - 1 223.
- [16] VAN VELDHUIZEN H.M, VAN LOOSDRECHT MCM, HEIJNEN J, et al. Modeling Biological Phosphorus and Nitrogen Removal in a Full - Scale Activated Sludge Process[J]. Wat. Res., 1999, 33 (16):3 459 - 3 468.
- [17] KOCH G. Calibration and Validation of Activated Sludge Model NO.3 for Swiss Municipal Wastewater[J]. Wat. Res., 2000, 34 (14):3 580 - 3 590.
- [18] 陈立. EFOR 程序的仿真模拟功能应用研究[J]. 中国给水排水, 1998, 14(5): 15 - 18.
- [19] 许保玖, 龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000.
- [20] 牛学义.  $PO_4^{3-} - P$  在线测定在生物、化学联合除磷控制中的应用[J]. 给水排水, 2000, 25(9): 22 - 24.

## Development and Prospects of Activated Sludge Dynamic Model

LU Pei-li, ZHANG Dai-jun, LIU Ying, WANG Fei

(College of Resource and Environmental Science, Chongqing University, Chongqing, 400044, China)

**Abstract:** Activated sludge model is playing a more and more important role in the design, operation, and administration of the wastewater treatment plants. Since 1950s the study on model have achieved great advance. The development of activated sludge model is reviewed and discussed from the mechanism, function and description. The advantage and disadvantage of several important models, including Eckenfelder model, McKinney model, Lawrence-McCarty model, Andrews model, WRc model and IWA model, are compared. On the basis of the achievement of the modern environmental microbiology and the development of wastewater analysis technology, it can be concluded that the development of the activated sludge model may focus on more detailed characterization of wastewater and the establishment of the system of automatic control and design.

**Key words:** wastewater biological treatment; activated sludge process; model

(责任编辑 钟学恒)

(上接第 96 页)

## Heat Resisting Steel Containing Nitrogen and Rare Farth Elements $H_1$

JIANG Han-xiang, SUN Shan-chang, YANG De-xing

(College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** In order to take the place of costly heat resisting steel 1Cr25Ni20, an advanced heat resisting steel containing nitrogen and rare earth elements 3Cr25Ni8REN have been designed and prepared. The properties of 1Cr25Ni20 and 3Cr25Ni8REN have been determined, It is proved that the heat resisting properties of 3Cr25Ni8REN are better than that of 1Cr25Ni20, the production cost of 3Cr25Ni8REN is two thirds of that of 1Cr25Ni20, the working life of chemical reactor made of 3Cr25Ni8REN is one point five time length of that made of 1Cr25Ni20 and the chemical reactor made of 3Cr25Ni8REN can work at 1200°C over a long period of time.

**Key words:** heat resisting steel containing nitrogen and rare earth elements; smelting technology; properties of material

(责任编辑 李胜春)