

Cu/Sb/Sn/Mo/W 对新国标 09CrCuSb 钢组织及力学性能的影响

郑健¹, 彭志贤², 袁渊¹, 黄振华¹, 袁泽喜², 刘静²

(1 湖南华菱湘潭钢铁有限公司, 湘潭 411101; 2 武汉科技大学省部共建耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要: 采用金相显微镜、扫描电镜、电子探针、拉伸力学性能测试、夏比冲击测试, 研究了新国标 NB/T47019-2021 的 09CrCuSb 钢合金元素 Cu、Sb、Sn、Mo 和 W 对其微观组织和力学性能的影响。研究表明, 新标准中增加的合金元素将促进钢中 δ -铁素体的析出, 同时也会增加材料强度但会降低其塑性; δ -铁素体将显著降低材料冲击力学性能 [其中, $R_{p0.2} = 365.64$ MPa, 夏比冲击功 KV_2 为 243 J (室温) 和 192 J (-40 °C)], 使得冲击断口由塑性断口向脆性断口特征转变, 特别是对 -40 °C 的冲击功降低作用尤为显著。在新国标成分框架下, 须通过合理的热加工工艺调整, 降低钢中 δ -铁素体的析出, 从而提高材料力学性能。

关键词: 09CrCuSb 钢; 力学性能; 硫酸露点腐蚀; 锅炉用钢

Effect of Cu/Sb/Sn/Mo/W on Structure and Mechanical Properties of New National Standard 09CrCuSb Steel

Zheng Jian¹, Peng Zhixian², Yuan Yuan¹, Huang Zhenhua¹, Yuan Zexi², Liu Jing²

(1 Hunan Xiangtan Iron and Steel Group Co., Ltd., Xiangtan, 411101; 2 The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan, 430081)

Abstract: In this paper, the effects of alloy elements Cu, Sb, Sn, Mo and W of new national standard 09CrCuSb on their microstructure and mechanical properties are studied by means of metallographic microscope, scanning electron microscope, EPMA, tensile mechanical property test and Charpy impact test. The results show that the addition of alloying elements will promote the precipitation of δ -ferrite to increase the strength of the material but reduce its plasticity; δ -ferrite will significantly reduce the impact mechanical properties of the material, making the impact fracture change from plastic fracture to brittle fracture, especially for the impact energy at -40 °C [Among them, $R_{p0.2} = 365.64$ MPa, Charpy impact energies KV_2 243 J (ambient) and 192 J (-40 °C)]. Under the framework of the new national standard composition, it is necessary to adjust the reasonable hot working process to reduce the precipitation of δ -ferrite and improve the mechanical properties of the material.

Key Words: 09CrCuSb Steel; Mechanical Properties; Sulfuric Acid Dew Point Corrosion; Steel for Boiler

硫酸露点腐蚀是指含硫气体在一定压力和温度下与水蒸气达到相平衡时, 满足了硫酸露点形成条件而凝结成液体。此时温度通常高于常温, 凝结的硫酸液体会在烟道内壁附着, 将对材料产生严重的化学腐蚀和电化学腐蚀, 危害设施服役安全。耐硫酸露点腐蚀钢主要含 Mn、Cu、Cr、Ti、Sb 等合金元素, 其中 Cu、Cr、Sb 为主要的抗大气腐蚀元素, 对钢材的大气腐蚀起活性阴极作用, 而 Cu 还可以消耗电子与 SO_4^{2-} 离子反应, 在钢板表面形成致密的 Cu_2S 膜将硫酸液隔离, 从而降低钢的腐蚀反应。

09CrCuSb 钢又被称为 ND 钢, 以其优良的“耐硫酸低温露点腐蚀”性能, 被广泛应用于省煤器、空气预热器、高压锅炉换热器和蒸发器等领域, 以及抗

含硫烟气露点腐蚀的装置和设备^[1-2]。根据中华人民共和国能源行业标准于 2021 年 7 月 1 日实施的《锅炉、热交换器用钢管订货技术条件-NB/T47019-2021》^[3], 对 09CrCuSb 钢的成分做了较大的调整, 特别是为了提高材料高温耐露点腐蚀性能, 增加了钢中的 Cr、Cu、Sb、Sn、Mo、W 等元素含量。其主要合金添加思路在于, Cr 与 Cu 元素相互配合时, 在不存在活性碳情况下可促进钢铁表面发生钝化, 显著降低腐蚀速率, 提高耐硫酸露点腐蚀性能; Cr 还可以细化晶粒, 提高钢材的热强性能和高温抗氧化性能; W 含量增加, 可使钢自腐蚀电流降低, 促进 W 以及耐蚀元素在腐蚀产物膜中的富集, 使致密的保护性产物膜快速形成。

基金项目: 国家自然科学基金 (52231003)

作者简介: 郑健 (1982 -), 男, 高级工程师;

E-mail: xlrzhj@163.com;

收稿日期: 2022-09-21

然而,在新调增的合金元素中,含有 Mo、Nb、V、W 这类典型的铁素体稳定化元素,显著增加了钢中 Cr 当量(Cr_{eq}),会造成钢中高温 δ -铁素体相在液相线温度附近的析出^[4,6]。同时由于钢中 δ -铁素体较低的强度和硬度,也会导致材料疲劳性能及冲击韧性的降低,且高温 δ -铁素体相不仅不会因制管后的正火工艺消失^[7],还会进一步影响 09CrCuSb 钢的耐硫酸露点腐蚀性能,给相关钢厂及制管行业带来新的技术挑战。

为此,本文以新/旧国标成分体系下采用相同生产工艺制备的 09CrCuSb 热轧圆钢为研究对象,采用金相显微镜(OM)、扫描电镜(SEM)、电子探针(EPMA)以及拉伸、夏比冲击等力学测试手段,研究了合金元素对 09CrCuSb 钢微观组织及力学性能的影响。

1 试验材料和研究方法

本试验采用经连铸坯热轧而成的 $\Phi 60$ mm 09CrCuSb 圆钢为研究对象。作为对比,还研究了 NB/T47019-2011 国标成分体系经相同工艺生产的 09CrCuSb 圆钢。其中,炼钢采用顶底复吹转炉冶

炼,出钢过程中加入脱氧剂、合金和部分顶渣进行脱氧合金化;LF 根据成分要求精确调整化学成分、脱氧去夹杂、控制钢水温度和进行钙处理操作;VD 进行真空脱气并进一步去除夹杂和深度脱硫;连铸坯尺寸为 350 mm × 350 mm 方坯,中间包过热度为 40 °C,结晶器液面波动控制在 ± 5 mm,采用电磁搅拌和动态轻压下技术,拉速 1.20 m/min;轧制工艺均热段温度 1 040 ~ 1 050 °C,在炉时间 330 min;开轧温度 1 000 °C,终轧温度 880 °C。按两种标准生产的 09CrCuSb 圆钢化学成分见表 1,其中依旧标准成分体系生产的试样标记为 OS,新标准生产的试样标记为 NS。

采用线切割方法在热轧圆钢半径 1/2 处取直径为 15 mm 高度为 10 mm 的圆柱试样,每个批号样取 4 个。试样表面经打磨、机械抛光后用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀,利用 Zeiss Axioplan 2 金相显微镜、场发射电子探针显微分析仪(EPMA 8050G)对试验钢组织进行观察。

采用线切割方法,根据国标 GB/T 228.1-2010

表 1 标准及试验 09CrCuSb 钢实测化学成分/%
Table 1 Standard and the measured chemical composition of experimental 09CrCuSb steel/%

项目	C	P	S	Cu	Cr	Mo	Sn	Sb	W	Ni
NB/T47019-2011	≤0.12	≤0.025	≤0.010	0.25~0.45	0.70~1.10	-	-	0.04~0.10	-	-
OS	0.07	0.007	0.002	0.26	0.84	0	0.01	0.075	0	0.18
NB/T47019-2021	≤0.07	≤0.025	≤0.010	0.45~0.55	0.90~1.10	0.20~0.30	0.10~0.20	0.18~0.20	0.18~0.20	≤0.25
NS	0.06	0.009	0.003	0.45	0.95	0.21	0.13	0.192	0.183	0.24

在圆钢半径 1/2 处沿轧制方向取哑铃形片状拉伸试样,试样总长为 90 mm,厚度为 3 mm,平行段宽度为 6 mm,长度为 20 mm。试样在拉伸试验前,平行段经砂纸打磨至 800 目。力学性能试验在 INSTRON 8801 万能液压伺服力学试验机上进行,拉伸速率为 $10^{-3} s^{-1}$ 。其中,每个试样力学性能都重复进行三次,选取最接近平均值的曲线数据进行分析。在圆钢半径 1/2 处沿轧制方向截取尺寸为 55 mm × 10 mm × 10 mm 的标准冲击试样,采用 JBW-300B 夏比摆锤冲击试验机对试样进行冲击试验,每个试验钢重复试验 3 次,取测试平均值。拉伸和冲击试样断口分别采用扫描电镜(SEM Apreo S HiVac)进行观察。

2 试验结果与分析

2.1 试验钢微观组织形貌

图 1 所示为利用光学显微镜观察到的试验钢 OS 和 NS 横截面组织形貌,由图可知,热轧圆钢内部皆以铁素体 + 珠光体组织为主,试验钢 OS 中铁

素体平均晶粒尺寸约 18.34 μm ,试验钢 NS 中铁素体平均晶粒尺寸约 16.61 μm 。另外,在试验钢 NS 试样内部,存在有较多数量的 δ -铁素体,如图中箭头所示,随机分布在铁素体内部或晶界附近。图 2 所示为利用光学显微镜观察到的试验钢 OS 和 NS 纵截面组织形貌,由图可知,试验钢 OS 纵截面沿轧制方向存在明显的带状组织,而试验钢 NS 中呈现不明显带状组织特征。在试验钢 NS 中,沿纵截面方向仍可观察到明显的 δ -铁素体。其中, δ -铁素体尺寸较为细小,多在铁素体晶界析出,呈不规则多边形。

针对新国标试验钢中观察到的 δ -铁素体采用 SEM 结合 EPMA 进行分析,如图 3 所示。在 SEM 的二次电子相中,经 4% 硝酸酒精溶液腐蚀后, δ -铁素体呈现出明显的浮凸特征,表明其具备更高的耐硝酸性能。对 δ -铁素体进行波谱元素分布线扫描结果如图 3 (b) 所示,整体而言, δ -铁素体内部元素与周边基体铁素体组织差异不大。但可观察到 Cu 元

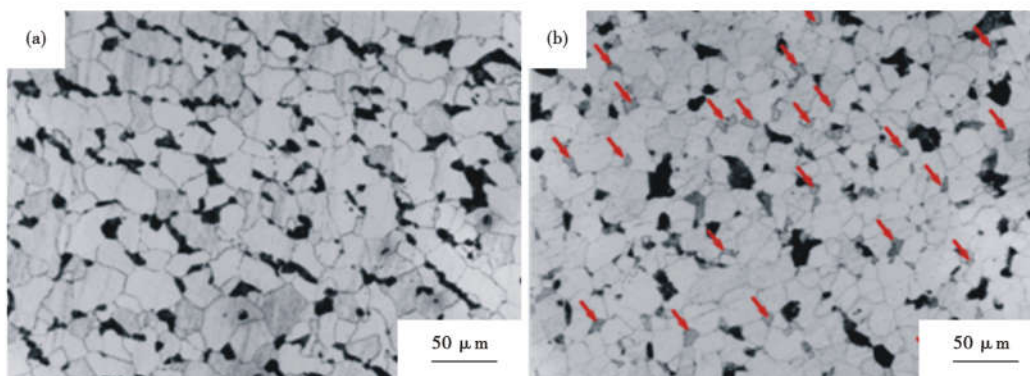


图 1 试验钢 OS(a), NS(b)横截面组织
Fig.1 Cross sectional structure of tested steel OS (a), NS (b)

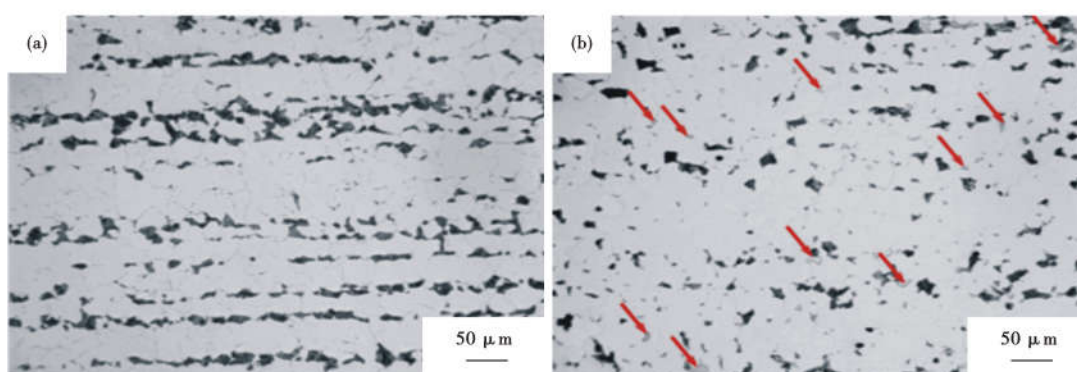


图 2 试验钢 OS(a), NS(b)纵截面组织
Fig.2 Longitudinal section structure of tested steel OS (a), NS (b)

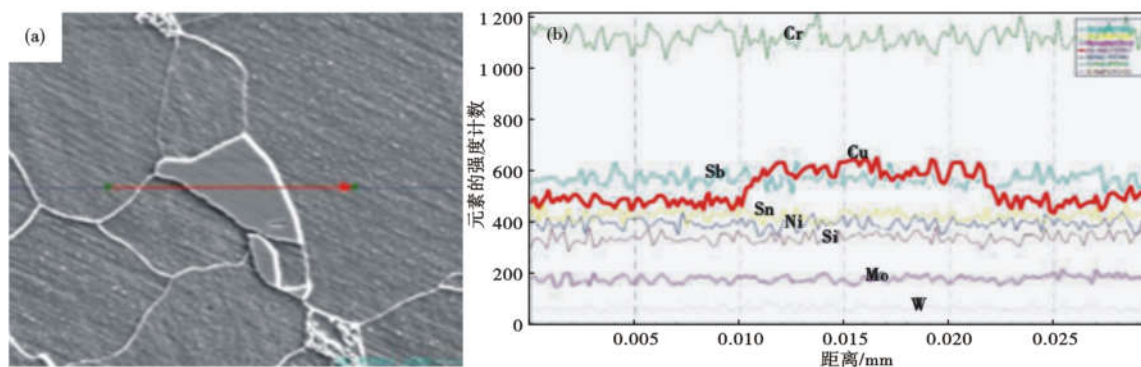


图 3 试验钢 NS 中 δ-铁素体 SEM 形貌(a)及元素分布(b)
Fig.3 SEM morphology of δ- ferrite (a) and element distribution (b) in tested steel NS

素含量明显高于其周边组织。

对于低碳合金钢,在高温下 δ-铁素体通常直接从液相中生成,之后经过包晶反应 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 形成 γ 相。但随着合金元素的升高,尤其是钢中 Cr、Mo、W 等合金元素的升高,会导致 δ 相区扩大、γ 相区缩小。图 3 EPMA 结果显示,在 δ-铁素体内部存在明显的 Cu 元素富集。结合两种试验钢成分工艺来看,试验钢 NS 中由于增加了 γ 相扩展化元素 Cu,在高温下 Cu 与 γ-Fe 形成有限固溶体后,又在 α 相稳

定化元素 Cr、Mo 和 W 的作用下,导致 A_3 上升并和 A_4 温度发生重合,在相图上形成封闭 γ 相区并突破 α 相区,从而发生 $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \delta\text{-Fe}$ 型转变形成 δ-铁素体。

2.2 试验钢力学性能

图 4 和表 2 所示分别为试验钢 OS 和 NS 拉伸应力-应变曲线及强度和塑性分析结果。从强度指标看,在旧国标成分体系下,试验钢 OS 有明显的屈服平台出现,其上屈服强度为 337.90 MPa,下屈服

强度为 261.45 MPa,抗拉强度为 415.77 MPa;而在新成分体系下,试验钢 NS 屈服强度 $R_{p0.2}$ 为 365.64 MPa,抗拉强度为 525.96 MPa。其中,NB/T 47019.2-2021 标准中规定的 09CrCuSb 力学性能范围为 R_m : 390 ~ 550 MPa,下屈服强度 R_{el} 或规定非比例延伸强度 $R_{p0.2}$ 下限为 245 MPa,两种试验钢都满足标准要求;相比试验钢 OS,NS 试验钢强度值有明显提升,但对比材料塑性,试验钢 OS 以 53.47% 的延伸率和 75.31% 的断面收缩率优于试验钢 NS。图 5 所示为试验钢拉伸断口形貌,由图 5 可知试验钢 OS 和 NS 整体都表现出塑性断裂特征,在断口表面呈现出明显的韧窝形貌。但在试验钢 NS 内部仍可观察到少量解理型脆性断口特征。对比低倍下的断口,试验钢 OS 试样颈缩现象更为明显,且断口宏

观深度较 NS 钢更为明显。总体上,试验钢 OS 塑性更好。

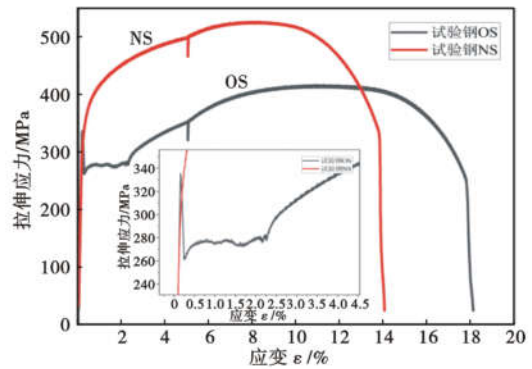


图 4 试验钢 OS 和 NS 拉伸应力-应变曲线
Fig. 4 Tensile stress-strain curve of tested steel OS and NS

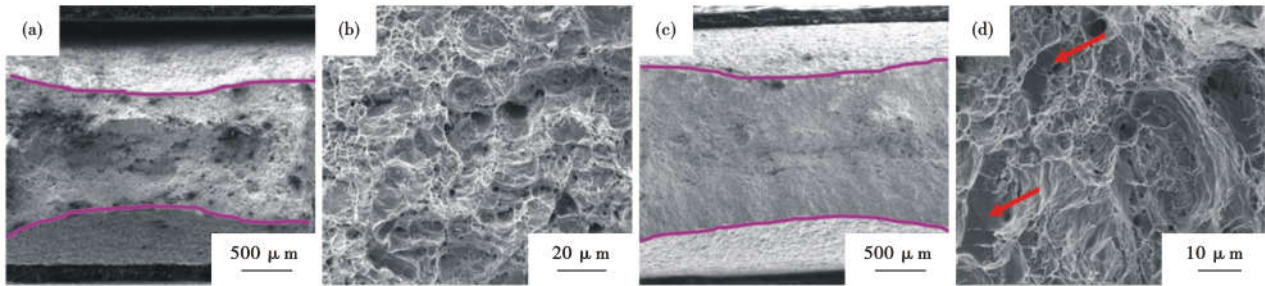


图 5 试验钢 OS(a, b), NS(c, d)拉伸断口 SEM 形貌
Fig. 5 SEM morphology of tensile fracture of tested steel OS(a, b) and NS (c, d)

表 2 试验钢 OS 和 NS 拉伸力学性能

Table 2 Tensile mechanical properties of tested steel OS and NS

项目	延伸率/%	断面收缩率/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa
NB/T47019-2011/2021	≥25	-	R_{el} 或 $R_{p0.2}$ ≥245	390 ~ 550
OS	53.47	75.31	R_{eh} = 337.90 R_{el} = 261.45	415.77
NS	33.47	69.46	$R_{p0.2}$ = 365.64	525.96

09CrCuSb 钢中合金元素增加后显著提高了试验钢屈服和抗拉强度,结合微观组织与力学测试结果来看,由于二者晶粒尺寸相近,所以细晶强化作用基本相同。从 EPMA 结果看,试验钢 NS 中增加的合金元素基本都在铁素体内部均匀分布。因此,试验钢 NS 力学性能提高的一部分应归结于钢中合金元素的固溶强化作用。师瑞霞等人^[8]通过理论计算研究表明,钢中 Cr、Mo 元素可以提高 α -Fe 原子间键合力,从而起到强化铁素体的作用。何波等人^[9]研究表明,Cr, W 等合金元素固溶到铁素体内部可明显提高其强度。陈宇翔^[10]对耐热钢成分体

系研究表明,钢中 Mo 和 W 元素都可有效提高材料强度。但从塑性结果来看,增加合金元素后的 NS 钢延伸率明显低于试验钢 OS,且在室温拉伸断口表面可观察到明显的脆性断口形貌特征。结合钢中合金元素种类来看,Sb、Sn、Cu 这类易于晶界偏聚的合金元素,是造成材料塑性降低的主要原因^[11]。

结合拉伸-应变曲线图 4 来看,试验钢 NS 并未出现试验钢 OS 中明显的屈服平台。一般认为,屈服平台的产生与钢基体中间隙固溶碳、氮原子晶界偏聚形成的“柯氏气团”的反复钉扎和脱钉过程有关^[12-13]。因此,影响屈服平台产生的根源在于控制这类易扩散元素的晶界偏聚行为,从而降低其在晶界形成“柯氏气团”和钉扎位错的作用。试验钢 NS 中提高了 Mo、W、Cr 这类碳化物形成元素,对钢中碳和氮这类间隙固溶元素起到了固定作用^[14-15],从而消除了拉伸屈服平台。另外,试验钢 NS 中还提高了 Sb、Sn、Cu 这类非平衡晶界偏聚元素含量^[16-19],一定程度上也将抑制“柯氏气团”的形成,使得屈服平台消失。

另外,试验钢 NS 中相对试验钢 OS 新增加的合金元素还含有相当一部分碳化物形成元素如 Cr、Mo、W 等,经 JMatPro 热力学平衡计算软件分析表明(如图 6),合金元素增加后 NS 钢中碳化物析出以 $M_{23}C_6$ 型为主,试验钢 OS 中则以 M_7C_3 型为主。且

从相组成分数上看,试验钢 NS 中 $M_{23}C_6$ 碳化物质量分数达到了 0.92%,也远高于试验钢 OS 中析出相含量。由此可知,试验钢 NS 中更多合金元素加入导致的析出强化作用也是其强度升高的原因之一。

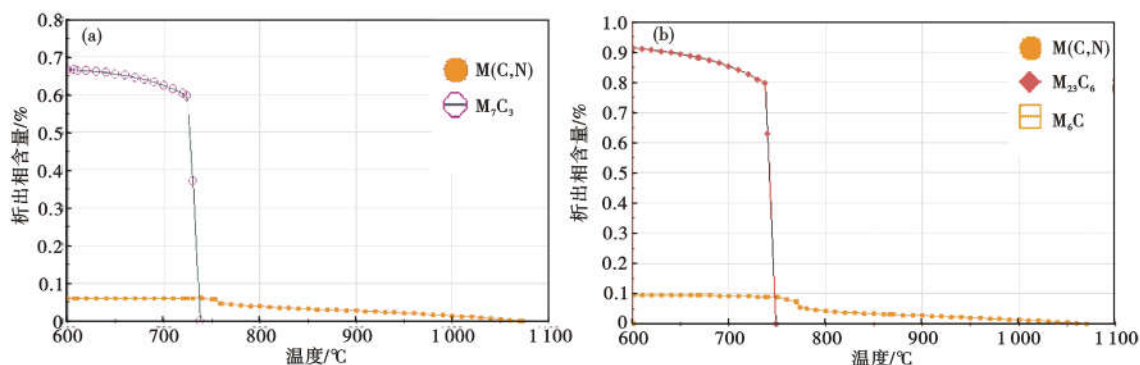


图 6 试验钢 OS (a) 和 NS (b) 碳氮化物析出物平衡相图

Fig. 6 Equilibrium phase diagram of carbonitride precipitates in tested steel OS (a) and NS (b)

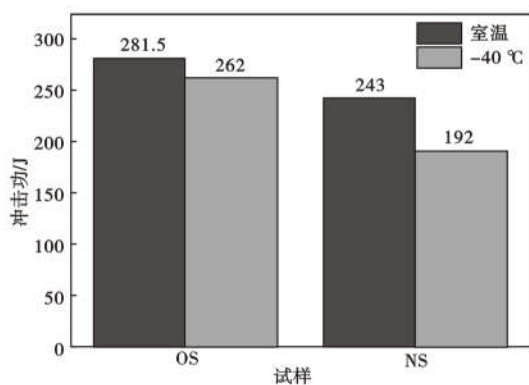


图 7 试验钢 OS 和 NS 冲击功

Fig. 7 Impact mechanical energy of tested steel OS and NS

图 7 所示为试验钢室温和 -40 °C 低温冲击性能结果,由图 7 可知试验钢 OS 较 NS 在室温和低温条件下整体表现出更好的韧性。同时,试验钢 OS 室温与 -40 °C 冲击功差别较小(约 6.9%);相比之下,试验钢 NS 室温冲击功与 -40 °C 冲击功差异较大(约 21.0%)。而从图 8 断口形貌来看,试验钢 OS 室温下冲击断口可观察到明显的韧窝特征,-40 °C 下冲击断口则表现为带有河流花样的解理断口特征。试验钢 NS 冲击断口在室温有少量韧窝及大量解理断口特征,体现为韧脆混合型断口;而在 -40 °C 下的冲击断口都表现为脆性解理断口特征。

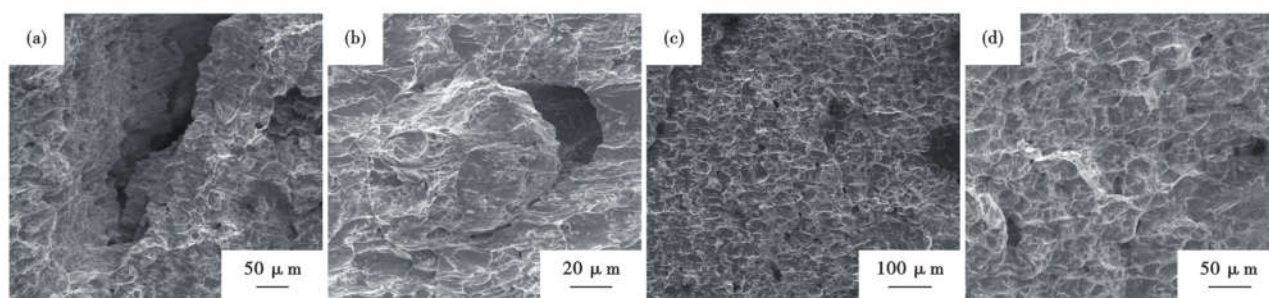


图 8 试验钢 OS [(a) 常温, (b) -40 °C] 和 NS [(c) 常温, (d) -40 °C] 的冲击断口形貌

Fig. 8 Impact fracture morphology of tested steel OS [(a) ambient, (b) -40 °C] and NS [(c) ambient, (d) -40 °C]

从冲击力学性能来看,二者都满足新国标 NB/T 47019.3-2021 中规定的(室温 ≥ 27 J)最低要求,但试验钢 OS 力学性能指标明显高于试验钢 NS。其主要应归结于试验钢 NS 中大量析出的 δ -铁素体

相^[10, 20-21],由于 δ -铁素体与基体结合强度较弱, α -铁素体相与 δ -铁素体相在高速外载荷下产生显著的形变失配^[22-23]。

新国标提高了 Cr、W、Mo、Sn、Sb 等元素含量,使钢铁材料更能适应新一代电站建设及环保等要

求。研究新旧标准体系下的 09CrCuSb 钢在现有相同制造工艺下的试验结果:过多的 δ -铁素体的析出会显著降低材料韧性,且对室温和低温冲击功产生较大不利影响。由于 Cu 熔点在 1 083 $^{\circ}\text{C}$,钢中富 Cu 的 δ -铁素体理论上形成于轧制前的铸坯加热阶段,因此探索合理的铸坯加热制度,消除 δ -铁素体带来的对力学性能不利影响,是下一步研究和生产开发工作的重点。

3 结论

(1) 新国标成分体系下,09CrCuSb 钢中会析出

大量富 Cu 的 δ -铁素体,会显著降低材料韧性,且对室温和低温冲击功产生较大不利影响。新国标热轧棒材力学性能为 $R_{p0.2} = 365.64 \text{ MPa}$,夏比冲击功 KV_2 为 243 J(室温)和 192 J(-40°C)。

(2) 新国标成分体系下,合金元素的增加会通过固溶强化和析出强化方式提高 09CrCuSb 钢屈服强度和抗拉强度,并使得屈服平台消失。

参考文献

[1] 蔡 昊. 09CrCuSb 钢在锅炉制造中的应用[J]. 工业锅炉, 2005, 1(5): 22-25.

[2] 凌丽华, 徐晓丹, 傅 华. 09CrCuSb 耐硫酸露点腐蚀用钢的焊接实践[J]. 中氮肥, 2011, 1(5): 52-53.

[3] 全国锅炉压力容器标准化技术委员会. 锅炉、热交换器用钢管订货技术条件-NB/T47019-2021[S]. 2021.

[4] Wang Q, Chen S, Rong L. δ -ferrite formation and its effect on the mechanical properties of heavy-section AISI 316 stainless steel casting [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2020, 51(6): 2998-3008.

[5] Ghasemi R, Beidokhti B, Fazel-Najafabadi M. Effect of delta ferrite on the mechanical properties of dissimilar ferritic-austenitic stainless steel welds[J]. Archives of Metallurgy and Materials, 2018, 63: 437-443.

[6] Saini N, Mulik R. S, Mahapatra M. M, et al. Dissolution of δ -ferrite and its effect on mechanical properties of P92 steel welds[J]. Materials Science and Engineering: A, 2020, 796: 139370-19381.

[7] 彭志方, 蔡黎胜, 彭芳芳, 等. P92 钢中 δ 铁素体对 700 和 750 $^{\circ}\text{C}$ 时效析出相成分和体积分数的影响[J]. 金属学报, 2012, 48(11): 1315-1320.

[8] 师瑞霞, 杨瑞成, 李 嘉, 等. Cr、Mo 元素对 12Cr1MoV 钢基体强化作用的电子理论研究[J]. 机械工程材料, 2003, 27(11): 10-12.

[9] 何 波, 聂庆武, 张洪宇, 等. 固溶处理对 CoCrW 合金组织及耐磨性能的影响[J]. 金属学报, 2016, 52(4): 484-490.

[10] 陈宇翔. 630 $^{\circ}\text{C}$ 超超临界火电汽轮机转子用耐热钢成分体系筛选[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2020.

[11] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.

[12] 王必磊, 李永灿, 宋长江. 关于低碳钢屈服延伸现象的研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(15): 2659-2665.

[13] Ono Y, Funakawa Y, Okuda K, et al. Roles of solute C and grain boundary in strain aging behaviour of fine-grained ultra-low carbon steel sheets[J]. ISIJ International, 2017, 57(7): 1273-1281.

[14] 陈林恒, 桑 晨, 童 志, 等. 高强耐火钢中合金元素在焊接热循环作用下的偏聚行为[J]. 上海金属, 2021, 43(2): 27-32.

[15] 宋新莉, 彭 堃, 练容彪, 等. 退火温度对高强 IF 钢再结晶结构及磷、硼晶界偏聚的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(12): 1009-6264.

[16] 陈浩杰, 石 磊. 杂质元素 Sn 对 C-Mn 钢焊接热影响区脆性的影响[J]. 热加工工艺, 2018, 47(15): 199-203.

[17] 路 坦. 09CrCuSb 铸坯表面裂纹成因分析及改进措施[D]. 安徽工业大学, 2016.

[18] 王 学, 李 勇, 王家庆, 等. 高温时效对 T23 钢粗晶热影响区显微组织及再热裂纹敏感性的影响[J]. 金属学报, 2021, 57(6): 736-748.

[19] 刘 然. 氧化条件下钢中晶界处 Si-P-Cu 元素的行为研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2018.

[20] 赵义瀚, 赵成志, 王健楠, 等. δ 铁素体形成机制以及对马氏体耐热钢冲击功的影响[J]. 钢铁, 2013, 48(4): 70-75.

[21] 张建斌, 刘 帆, 薛 飞. 热处理工艺对 P91 耐热钢中 δ -铁素体和冲击性能的影响[J]. 材料导报, 2018, 32(8): 1318-1322.

[22] Wang P, Lu S, Xiao N, et al. Effect of delta ferrite on impact properties of low carbon 13Cr-4Ni martensitic stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(13-14): 3210-3216.

[23] Carrouge D, Bhadeshia H, Woollin P. Effect of δ -ferrite on impact properties of supermartensitic stainless steel heat affected zones[J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2004, 9(5): 377-389.

“讲文明树新风”公益广告

绿色 环保
人人 有责