



稀土对 T91 耐热钢时效过程析出相的影响

李 根¹, 刘 俊^{1,2}, 汪仕俊¹, 贾 雷¹, 何西扣¹

(1 钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 100081;

2 北京科技大学绿色低碳钢铁冶金全国重点实验室, 北京 100081)

摘 要:以 T91 为代表的 9%~12%Cr 马氏体耐热钢因其优异的高温性能广泛应用于超超临界火电系统,但其长期服役过程中析出相粗化与组织失稳导致的蠕变性能退化仍是限制其服役寿命的关键瓶颈。本研究通过系统研究了稀土 $w[\text{Ce}+\text{Y}]$ 为 0%、0.027%、0.064% 对 T91 钢 550 °C 时效过程中析出相演变的影响,结合 SEM/TEM 表征,揭示了稀土 Ce-Y 复合添加对组织稳定性的调控机理。结果表明,稀土促进了时效过程 Ce 和 V 在 M_{23}C_6 相周边及内部富集,通过阻碍 Cr 在基体中的扩散限制了析出相粗化,3 000 h 时效过程中 M_{23}C_6 相粗化系数减小 52%,同时,0Y 未出现明显富集。此外,稀土通过改性夹杂物并抑制位错回复,使 MX 相数量密度提高 32%,且时效 3 000 h 后保持不变。本研究证实稀土微合金化是提升马氏体钢高温组织稳定性的有效策略,相关结果可为新一代长寿命高强度高温马氏体耐热钢成分设计提供理论指导。

关键词:稀土; T91 耐热钢; 析出相; 时效过程

DOI:10.20057/j.1003-8620.2025-00123 **中图分类号:**TG142.1

The Effect of Rare Earth on the Precipitated Phases During Aging Process of T91 Heat-resistant Steel

Li Gen¹, Liu Jun^{1,2}, Wang Shijun¹, Jia Lei¹, He Xikou¹

(1 Research Institute of Special Steel, Central Iron and Steel Research Institute Co. Ltd., Beijing 100081, China;
2 State Key Laboratory of Advanced Metallurgy, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: Martensitic heat-resistant steel with 9%-12%Cr represented by T91 is widely used in ultra-supercritical thermal power systems due to its excellent high-temperature performance. However, the creep performance degradation caused by phase precipitation and microstructure instability during long-term service is still the key bottleneck limiting its service life. This study systematically investigates the effects of rare earth (RE) $w[\text{Ce}+\text{Y}]$ addition (0%, 0.027%, and 0.064%) on the precipitation phases evolution of T91 steel during aging at 550 °C. Combining with SEM/TEM characterization, the mechanism of RE Ce-Y composite addition in stabilizing microstructures are revealed. The results show that RE promotes the enrichment of Ce and V in the M_{23}C_6 phase around and inside, and restricts the coarsening of precipitated phases by hindering the diffusion of Cr in the matrix. During the 3 000 h aging process, the coarsening coefficient of M_{23}C_6 phase decreases by 52%, while Y does not appear to be significantly enriched. In addition, the number density of MX phase is increased by 32% through modified inclusions by RE, and remains unchanged after aging for 3 000 h by inhibiting dislocation recovery. This study confirms that rare earth microalloying is an effective strategy to improve the high-temperature microstructural stability of martensitic steels, and provides a theoretical basis for designing next-generation long-life, high-strength heat-resistant steel.

Key Words: Rare Earth; T91 Heat-resistant Steel; Precipitated Phase; Aging Process

以 T/P91、T/P92、T/P122 为代表的 9%~12%Cr 马氏体耐热钢由于其良好的热强性能、抗蒸汽腐蚀性能和可焊接性,在先进亚临界和超超临界火电站锅炉获得了大量应用。然而,在长时服役过程中,马氏体耐热钢基体中固溶元素以析出相形式析出导致固溶强化作用削弱^[1],沉淀相长大或弥散分布的沉淀相转变为容易粗化的 Laves 相或 Z 相^[2-3],以

及组织回复导致的亚晶粒长大被认为是长时蠕变阶段强度降低的关键机制^[4-5]。因此,保证组织的热稳定性是提高马氏体耐热钢蠕变性能的关键。Abe^[6]认为晶界偏聚 B 元素可以占据碳化物周围空位从而抑制 M_{23}C_6 粗化,从而阻碍蠕变加速,提高了持久强度。Li 等^[7]、Vivas 等^[8]通过优化轧制工艺引入高密度位错,促进了 MX 相析出,改善了材料热强

基金项目: 央企自主投入专项基金(所 22T61140)

作者简介: 李 根(1995—),男,博士,工程师; **E-mail:**ligen_1995@foxmail.com; **收稿日期:**2025-04-26

性能。Lok等^[9]研究长期服役77 000 h后的T91钢在590 °C下的蠕变性能及微观结构变化,发现长期服役材料的回火马氏体板条结构和细小析出相的协同效应显著提高其蠕变断裂强度,同时细小析出相数量的增加及尺寸稳定有效延缓材料老化,保持其高温优异性能。

稀土(RE)作为我国优势资源,应用在耐热钢中可以显著改善钢的抗氧化性能^[10-11]和综合力学性能^[12-13]。Chen等^[14]研究了RE合金化对经济型21Cr-11Ni-N耐热奥氏体钢650 °C下的蠕变断裂性能影响,发现添加RE提高了低重合位置点阵(CSL)晶界比例,抑制了晶界裂纹的萌生;同时,RE改变了晶界碳化物 $M_{23}C_6$ 分布形态(由连续网络状转变为碎片状),从而延缓晶界滑动,显著延长了钢的蠕变断裂时间。Xu等^[15]研究了Ce对改性9Cr-1Mo耐热钢蠕变性能的影响。结果显示,与未掺杂钢相比,Ce掺杂钢在600~650 °C下的100 MPa应力蠕变寿命提高了1.1至2.3倍,且 10^5 h蠕变断裂强度提高了约7%。性能提升归因于Ce的晶界偏析和析出物/基体界面及位错处的偏聚,这增强了晶界结合力,抑制了空洞和微裂纹形核,并减缓了析出物粗化。此外,在前期研究中^[16]发现,通过Ce-Y复合添加,可以促进T91耐热钢中夹杂物由 Al_2O_3 或 $MgAl_2O_4$ 向 $Ce_2O_3S+Y_2O_3$ 转变,纯净度大幅提高的同时组织得到明显细化。

本研究通过SEM、TEM等表征手段,定量研究了不同稀土 $w[Ce+Y]$ (以下简称 $w[RE]$)为0、0.027%、0.064%的T91耐热钢在550 °C等温时效过程中的析出相演变规律的影响,揭示稀土Ce-Y复合添加对 $M_{23}C_6$ 相和MX相形貌及尺寸分布的影响规律。研究结果可为新一代长寿命高强度耐高温马氏体耐热钢成分设计提供理论指导。

1 实验材料

采用50 kg级真空感应炉熔炼3炉试验钢,根据稀土Ce、Y含量分别命名为0RE、0.027RE、0.064RE,具体成分见表1。钢锭锻造为 $\phi 15$ mm棒材并经过正火(1 050 °C \times 1 h,空冷)+回火(760 °C \times 2 h,空冷)

热处理后,开展550 °C下500、3 000 h时效实验,并利用扫描电镜(SEM, JSM-IT800)和透射电镜(TEM, FEI Tecnai G2 F20)对时效前后显微组织及析出相进行观察。

采用相分析试验测定锻态T91耐热钢中稀土夹杂物的含量,试样尺寸如图1所示。将试样在-5~0 °C的5%盐酸+5%甘油+1%柠檬酸甲醇溶液中电解,电流密度 $i=0.04-0.06$ A/cm²,总电流 ≤ 0.7 A。电解后用10 g/L的柠檬酸乙醇溶液将试样表面未脱落的析出相刷入烧杯,连同电解的阳极试液中的析出相粉末一起用0.2 μ m微孔滤膜抽滤并洗净干燥,在盐酸+硝酸+氢氟酸溶液中溶解、稀释后采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定夹杂物及析出相中稀土元素的含量,对应结果见表2,夹杂物中Ce、Y含量占比较低,主要以固溶形式存在。

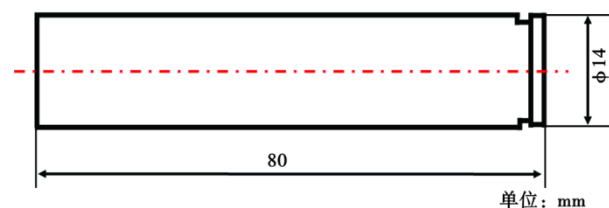


图1 相分析的实验试样
Fig. 1 Phase analyze of sample

2 结果与讨论

回火态和时效态三种不同稀土含量T91钢的显微组织形貌如图2所示。观察结果表明,在不同时效时间下,T91钢的显微组织均为回火马氏体结构,析出相主要富集在原奥氏体晶界(GB)和板条界(LB),且随时效时间延长,原始奥氏体晶界处析出相的数量、尺寸均显著增加。相比于0RE和0.027RE试验钢,加入0.064% $w[RE]$ 使试验钢在550 °C时效3 000 h后,晶界析出相仍然以弥散的颗粒状碳化物为主,链状碳化物数量较少。

透射电镜下0RE钢中典型析出相形貌如图3所示。图3(a)为回火态 $M_{23}C_6$ 相(化学式 $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$)

表1 试验钢化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of test steel

编号	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	N	O	S	Ce	Y
0RE	0.10	0.49	0.50	9.36	1.02	0.22	0.073	0.047	0.002 2	0.001 0	0	0
0.027RE	0.11	0.49	0.46	9.05	0.97	0.20	0.070	0.039	0.001 2	0.001 2	0.015	0.012
0.064RE	0.10	0.54	0.46	9.24	1.05	0.21	0.065	0.066	0.000 6	0.001 4	0.022	0.042

表 2 相分析检测结果

Table 2 Results of phase analyze		%		
编号	总 $w[\text{Ce}]$	夹杂物及析出相中 $w[\text{Ce}]$	总 $w[\text{Y}]$	夹杂物及析出相中 $w[\text{Y}]$
0.027RE	0.015	0.004 9	0.012	0.002 6
0.064RE	0.022	0.002 0	0.042	0.000 2

的形貌和衍射斑标定结果, $M_{23}C_6$ 相沿原始奥氏体晶界呈不规则长条状分布,且周围存在少量位错。图 3(b)~(d)分别为时效 3 000 h 后 $M_{23}C_6$ 相、MX 相的(化学式 $(\text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$)和 Laves 相的(化学式 $(\text{Fe}, \text{Cr})_2(\text{W}, \text{Mo})$)的形貌和衍射斑标定结果。其中原始奥氏体晶界处 $M_{23}C_6$ 相形貌向等轴状转变, Mo 含量显著提高并检测出微量 V。MX 相主要分布在马氏体板条内部,尺寸在 20~30 nm。而 Laves 相未在回火态和时效 500 h 组织中发现,仅在 3 000 h 时效后才少量析出。

0.064RE 钢时效不同时间后钢中典型碳化物的

元素分布面扫描结果如图 4 所示。由图 4(a)可知,回火态 0.064RE 钢中 $M_{23}C_6$ 相 Mo 含量较低, Ce、Y 呈无规律离散点状分布,可能与相变过程晶界、位错析出有关^[17]。而随着时效时间延长, $M_{23}C_6$ 相中 Mo 含量逐渐提高, Ce 和 V 逐渐富集在 $M_{23}C_6$ 相周围并部分进入 $M_{23}C_6$ 相形成混合相,但 Y 未表现出明显的富集倾向。

利用电镜在 15 000 倍下连续拍摄 48 μm^2 视场,对其中 $M_{23}C_6$ 相的平均尺寸进行统计,结果如图 5 所示。由图 5 可知,回火态 0.027RE 钢中 $M_{23}C_6$ 相尺寸最小,可能与其 Cr 含量更低有关。时效 500 h 后不同稀土含量试验钢中 $M_{23}C_6$ 相均出现一定程度粗化,但在继续延长时效时间至 3 000 h 后, 0.064RE 钢中 $M_{23}C_6$ 相粗化速率明显降低。

通过 Ostwald 粗化方程来计算 $M_{23}C_6$ 相在时效过程中的粗化系数:

$$r^m - r_0^m = K_d t \quad (1)$$

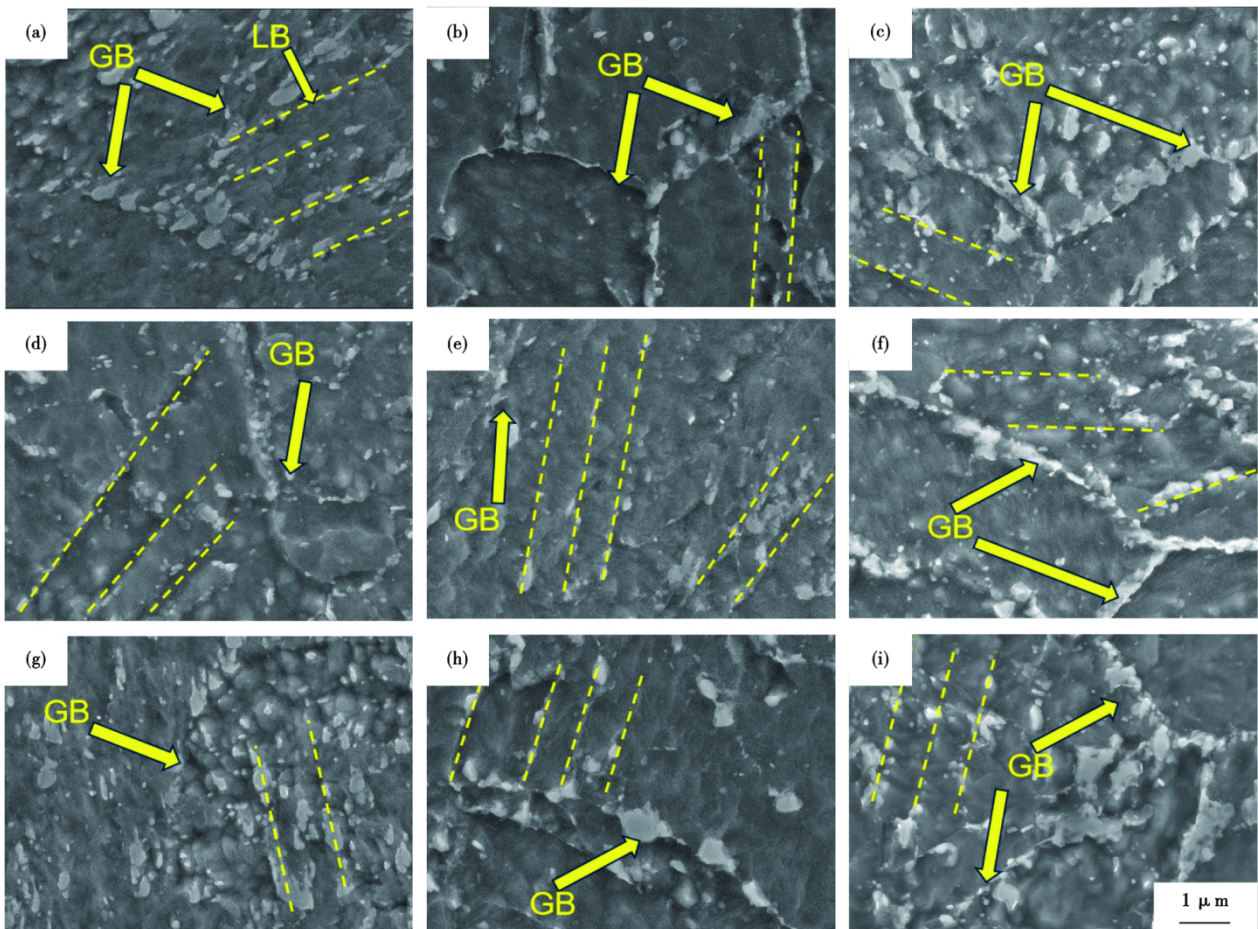


图 2 不同时效时间下试验钢的显微组织形貌: (a) 0RE-0 h, (b) 0RE-500 h, (c) 0RE-3 000 h, (d) 0.027RE-0 h, (e) 0.027RE-500 h, (f) 0.027RE-3 000 h, (g) 0.064RE-0 h, (h) 0.064RE-500 h, (i) 0.064RE-3 000 h
 Fig. 2 Microstructure morphology of test steel under different aging time : (a) 0RE-0 h, (b) 0RE-500 h, (c) 0RE-3 000 h, (d) 0.027RE-0 h, (e) 0.027RE-500 h, (f) 0.027RE-3 000 h, (g) 0.064RE-0 h, (h) 0.064RE-500 h, (i) 0.064RE-3 000 h

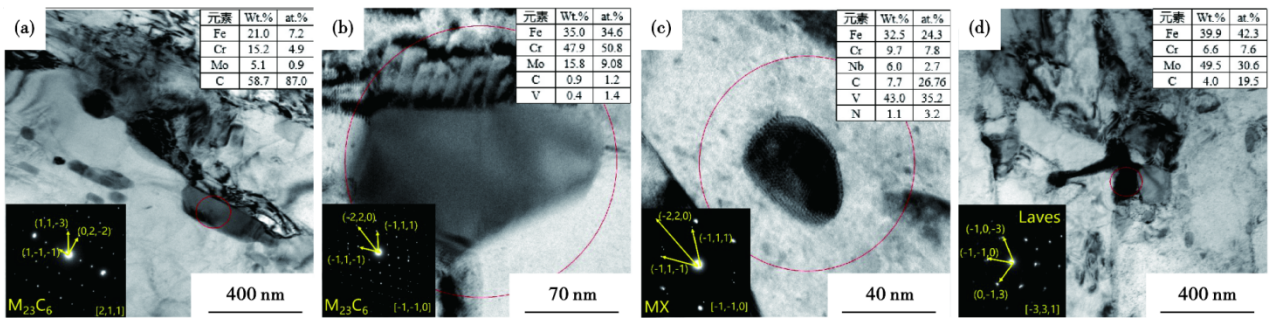


图3 ORE钢时效前后典型析出相:(a) $M_{23}C_6$ -0 h,(b) $M_{23}C_6$ -3 000 h,(c)MX-3 000 h,(d) Laves-3 000 h

Fig. 3 Morphology of typical precipitated phases in ORE steel before and after aging process : (a) $M_{23}C_6$ -0 h, (b) $M_{23}C_6$ -3 000 h, (c) MX-3 000 h, (d) Laves-3 000 h

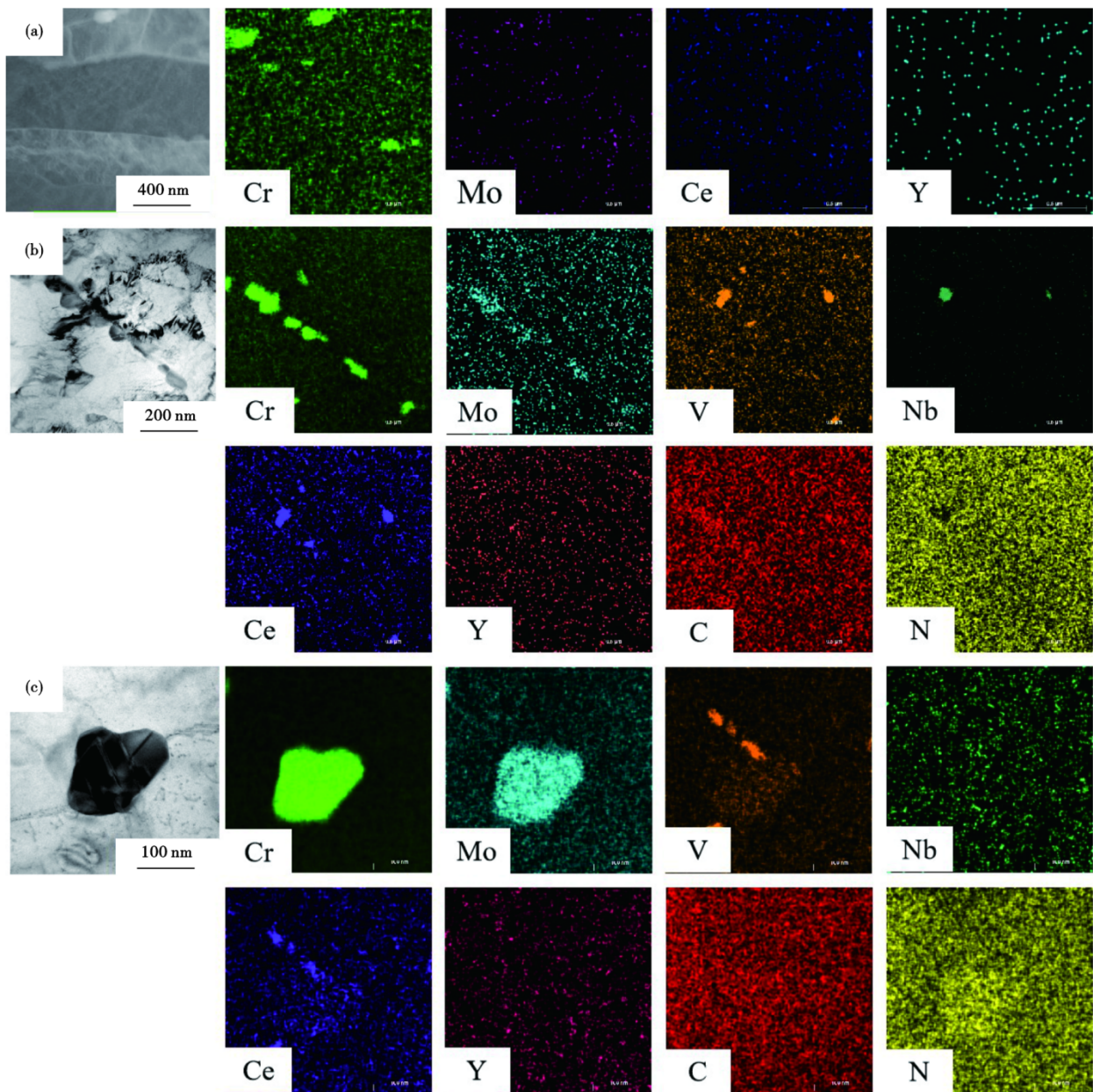


图4 0.064RE钢时效过程中典型析出相成分变化:(a) 0 h,(b) 500 h,(c) 3 000 h

Fig. 4 Compositional evolution of precipitated phases in 0.064RE steel during aging process : (a) 0 h, (b) 500 h, (c) 3 000 h

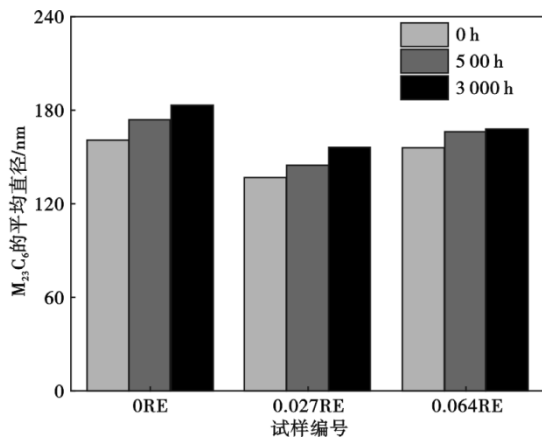


图5 不同稀土含量试验钢时效过程M₂₃C₆相尺寸变化
Fig. 5 Size evolution of M₂₃C₆ during aging process of test steel with different rare earth contents

式中, r_0 和 r 分别为时效前和时效后的平均颗粒半径, m ; t 为时效时间, s ; K_d 是颗粒的粗化系数, m^3/s ; 指数 m 受扩散过程控制机制限制, 对晶格扩散取 $m=3$ ^[18]。

表3列出了式(1)计算得到的试验钢在550℃时效过程不同阶段M₂₃C₆相的粗化系数(K_d)。在时效初期(≤500 h), 未添加稀土的ORE钢粗化倾向最高, K_d 达到 7.6×10^{-29} , 而0.027RE和0.064RE钢中 K_d 仅为 3.3×10^{-29} 和 5.4×10^{-29} , 说明稀土能够有效降低时效初期M₂₃C₆相的粗化速率, 而Cr含量更低的0.027RE钢中析出相粗化速率更低。随时效时间延长, 稀土对析出相粗化速率的影响更加显著。在时效500~3 000 h期间, 0.064RE钢 K_d 降至 0.2×10^{-29} , 而ORE及0.027RE钢中该值分别为 1.2×10^{-29} 和 1.0×10^{-29} 。Xiao^[19]等研究表明, V会显著抑制Cr在M₂₃C₆基体中的扩散能力, 从而降低M₂₃C₆相的粗化速率。但Xu^[20]等实验观察到650℃/12 000 h时效后10Cr1Mo钢中M₂₃C₆相中V才开始富集。向T91钢中加入稀土后, Ce和V在时效早期(<3 000 h)即在M₂₃C₆相及其周边富集, 抑制了M₂₃C₆相的粗化, 从而显著改善了时效过程的组织稳定性, 添加0.027%w[RE]、0.064%w[RE]可以使3 000h时效过程析出相粗化系数降低39%、52%。

利用透射电镜在17 500倍下拍摄不少于25个随机视场, 对三种钢在550℃时效过程中MX相的数量密度进行统计, 结果如图6所示。由于MX相稳定性较高, 在3 000 h时效过程内MX相平均尺寸均在(35±2) nm。但相比于未添加稀土的ORE钢, 稀土Ce和Y使T91钢回火后MX相数量密度显著提高,

表3 时效过程M₂₃C₆相粗化系数 K_d
Table 3 Coarsening coefficient K_d of M₂₃C₆ during aging process

阶段	ORE/ ($m^3 \cdot s^{-1}$)	0.027RE/ ($m^3 \cdot s^{-1}$)	0.064RE/ ($m^3 \cdot s^{-1}$)
$t \leq 500$ h	7.6×10^{-29}	3.3×10^{-29}	5.4×10^{-29}
$500 \text{ h} < t \leq 3\ 000$ h	1.2×10^{-29}	1.0×10^{-29}	0.2×10^{-29}
$0 \text{ h} < t \leq 3\ 000$ h	2.3×10^{-29}	1.4×10^{-29}	1.1×10^{-29}

由0.19个/ μm^2 提高至0.25个/ μm^2 。错配度计算表明, 稀土加入后钢中夹杂物与MX相间错配度更低, 能够有效阻碍MX相以夹杂物为基底的非均质形核, 促进其弥散析出从而提高数量密度^[16]。此外, 随时效时间延长, ORE钢中MX相数密度降低, 而0.027RE、0.064RE钢中MX相数密度基本不变。对T91耐热钢而言, MX相主要在位错析出^[20]。稀土通过抑制析出相粗化, 强化了Cr、Mo等固溶元素的固溶强化作用, 能够抑制时效过程中位错的回复, 从而降低MX相粗化速率, 改善弥散强化效果。

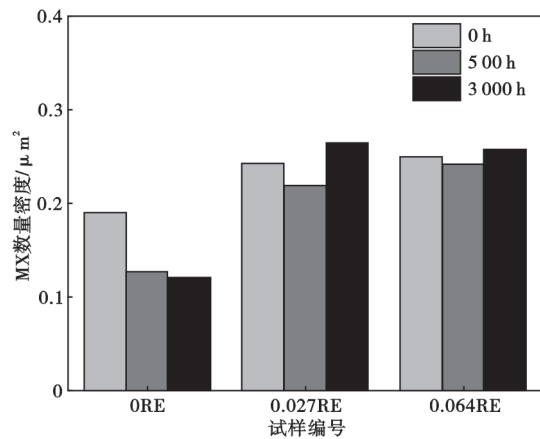


图6 不同稀土含量试验钢时效过程MX相数量密度变化
Fig. 6 Number density evolution of MX phase during aging process of test steel with different rare earth contents

3 结论

1) 向T91马氏体耐热钢中加入稀土 $w[\text{Ce+Y}]$ 为0.027%、0.064%, 长时间时效后组织依然为板条状马氏体, 且加入0.064%w[Ce+Y]使试验钢在550℃时效3 000 h后, 晶界析出相仍然以弥散的颗粒状碳化物为主, 链状碳化物数量较少。

2) 在长时效过程中(500~3 000 h), 稀土促进了Ce和V在M₂₃C₆相周边及内部的富集, 阻碍Cr在基体中的扩散从而显著限制了析出相粗化, 加入0.027%w[Ce+Y]和0.064%w[Ce+Y]使

3 000 h时效过程中 $M_{23}C_6$ 相粗化系数较未添加稀土时分别减小了39%和52%,同时,Y未出现明显富集。

3) 稀土使回火态钢中MX相数密度提高32%,并减缓MX相粗化速率,在时效3 000 h后MX相数密度保持不变。

参考文献

- [1] 刘正东. 电站耐热材料的选择性强化设计与实践[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2017: 23.
- [2] Grybėnas A, Makarevičius V, Baltušnikas A, et al. Correlation between structural changes of $M_{23}C_6$ carbide and mechanical behaviour of P91 steel after thermal aging[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 696: 453-460.
- [3] Abe F. Creep rates and strengthening mechanisms in tungsten-strengthened 9Cr steels[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2001, 319: 770-773.
- [4] Li J, Lu J D, Dai Y, et al. Correlation between aging grade of T91 steel and spectral characteristics of the laser-induced plasma[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 346: 302-310.
- [5] Sanchez-Hanton J J, Thomson R C. Characterization of isothermally aged Grade 91 (9Cr-1Mo-Nb-V) steel by electron backscatter diffraction[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2007, 460: 261-267.
- [6] Abe F. Progress in Creep-resistant steels for high efficiency coal-fired powerplants[J]. *Journal of Pressure Vessel Technology*, 2016, 138(4):040804-040824.
- [7] Li H J, Huang M, Liang N N, et al. Precipitate characteristic of T91 ferritic/martensitic steel during short-term creep[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2024, 55(2): 607-622.
- [8] Vivas J, Capdevila C, Altstadt E, et al. Importance of austenitization temperature and ausforming on creep strength in 9Cr ferritic/martensitic steel[J]. *Scripta Materialia*, 2018, 153: 14-18.
- [9] Lok V, Le T G, Yu J M, et al. Changes in creep property and precipitates due to aging of T91 steel after long-term service[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2020, 34(8): 3283-3293.
- [10] Yan J B, Gao Y M, Liang L, et al. Effect of yttrium on the cyclic oxidation behaviour of HP40 heat-resistant steel at 1 373 K[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(1): 329-337.
- [11] Liu X, Zhang H F. Effect of Rare Earth on High Temperature Properties of Heat-Resisting Steel[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 557-559: 108-111.
- [12] 文智, 易丹青, 王斌, 等. 稀土对T91耐热钢动态再结晶行为影响[J]. *北京科技大学学报*, 2013, 35(8): 1000-1006.
- [13] Zhao W X, Wu Y, Jiang S H, et al. Micro-alloying effects of yttrium on recrystallization behavior of an alumina-forming austenitic stainless steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2016, 23(6): 553-558.
- [14] Chen L, Long H J, Liu X G, et al. Effect of rare earth alloying on creep rupture of economical 21Cr-11Ni-N heat-resistant austenitic steel at 650 °C[J]. *Journal of Rare Earths*, 2016, 34(4): 447-452.
- [15] Xu Y W, Song S H, Wang J W. Effect of rare earth cerium on the creep properties of modified 9Cr-1Mo heat-resistant steel[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 616-619.
- [16] Liu J, Li G, Shi C B, et al. Effect of Ce-Y composite addition on the inclusion evolution in T91 heat-resistant steel[J]. *Materials*, 2025, 18(7): 1459.
- [17] 王海燕, 高雪云, 任慧平, 等. 稀土La在 α -Fe中占位倾向及对晶界影响的第一性原理研究[J]. *物理学报*, 2014, 63(14): 369-373.
- [18] Lee J S, Armaki H G, Maruyama K, et al. Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8 W-0.5Mo-VNb steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2006, 428(1-2): 270-275.
- [19] Xiao X, Liu G Q, Hu B F, et al. Coarsening behavior for $M_{23}C_6$ carbide in 12%Cr-reduced activation ferrite/martensite steel: Experimental study combined with DICTRA simulation[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(16): 5410-5419.
- [20] Xu Y T, Zhang X Y, Tian Y B, et al. Study on the nucleation and growth of $M_{23}C_6$ carbides in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging[J]. *Materials Characterization*, 2016, 111: 122-127.