

· 应用与服役 ·



氮渗入对 12Cr 铁素体-马氏体钢微观组织及性能影响

杨 鹏¹, 杨 晨¹, 沈红英¹, 冯 伟², 周 扬¹, 任媛媛², 吴俊洁¹

(1 浙江久立特材科技股份有限公司研究院, 湖州 313028; 2 中国原子能科学研究院, 北京 102400)

摘 要: 采用电子背散射衍射 (EBSD) 和显微硬度 ($HV_{0.025}$) 分析研究氮氢混合气氛热处理对 12Cr 铁素体-马氏体钢微观组织及性能影响。结果表明, 热处理后因氮渗入导致管材表面组织发生变化, 近表面处形成大量马氏体组织, 并随氮扩散距离增加而减少。渗氮层会导致管材表面硬度增加, 经显微硬度分析距表面 20 μm 处硬度值为 368 $HV_{0.025}$, 并在后续冷加工变形过程管材表面产生横向裂纹。基于热力学库 TCFE11 和动力学库 MOBFE6, 建立热处理时间和边界处 N 向基体内扩散距离的热动力学模型, 研究氮渗入量随距离变化关系, 结果显示, 随扩散距离增加氮含量逐渐下降, 并在扩散距离达 70 μm 以后下降趋势变缓。通过研究氮渗入对 12Cr 型铁素体-马氏体钢微观组织和性能影响, 制定了 12Cr 铁素体-马氏体钢退火工艺, 即管材在氢气保护气氛下随炉升温至 860 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h, 冷却方式为风机冷却, 并经生产验证可知, 该热处理制度管材表面硬度约为 210 $HV_{0.025}$, 满足冷加工变形性能需求。

关键词: 铁素体-马氏体钢; 渗氮; 微观组织; 性能

DOI: 10. 20057/j. 1003-8620. 2025-00117 **中图分类号:** TG142. 1

Effect of Nitrogen Infiltration on Microstructure and Properties of 12Cr Ferritic-Martensitic Steel

Yang Peng¹, Yang Chen¹, Shen Hongying¹, Feng Wei², Zhou Yang¹, Ren Yuanyuan², Wu Junjie¹

(1 Research Department of Zhejiang JiuLi Hi-Tech Metals Co., Ltd., Huzhou 313028, China;
2 China Institute of Atomic Energy, Beijing 102400, China)

Abstract: The effects of nitrogen-hydrogen mixed atmosphere heat treatment on microstructure and properties of 12Cr ferritic-martensitic steel were studied by electron backscatter diffraction (EBSD) and microhardness ($HV_{0.025}$). The results showed that the surface structure of the tube changed due to nitrogen infiltration after heat treatment, and a large amount of martensite was formed near the surface, which decreased with the increased of nitrogen diffusion distance. The nitriding layer would increase the surface hardness of the pipe. The microhardness analysis showed that the hardness value at 20 μm from the surface was 368 $HV_{0.025}$, and the transverse cracks was generated on the surface of the tube in the subsequent cold working deformation process. Based on the thermodynamic library TCFE11 and the kinetic library MOBFE6, a thermodynamic model of heat treatment time and N-directional diffusion distance in the matrix at the boundary was established to study the relationship between nitrogen infiltration and diffusion distance. The results showed that the nitrogen content gradually decreased with the increase of diffusion distance, and the decreasing trend slowed down after the diffusion distance reached 70 μm . By studying the effect of nitrogen infiltration on the microstructure and properties of 12Cr ferritic-martensitic steel, an annealing process for 12Cr ferritic-martensitic steel was developed, the pipe was heated in a hydrogen atmosphere to 860 $^{\circ}\text{C}$, holding it for 1 hour, and cooling it using a fan. Production verification confirmed that the surface hardness of the treated pipes was approximately 210 $HV_{0.025}$, meeting the requirements for cold working deformation.

Key Words: Ferritic-Martensitic Steel; Nitriding; Microstructure; Property

随着核能技术的不断升级, 先进反应堆对动力系统提出了更高热效性、运行安全阈值及稳定性的综合需求^[1-2]。研究新型包壳管的制备工艺对于推动核能技术进步具有重要意义^[3-4]。铁素体-马氏体钢具有优异的高温强度、抗辐照损伤能力和耐腐蚀能力, 调控其微观组织和织构等关键指标制成的高精度包壳管可满足核电技术要求, 适用于快中子反

应堆等极端工况环境^[5-6]。

铁素体-马氏体钢包壳管常采用冷加工变形工艺, 而热处理对于细化晶粒结构和消除冷加工硬化具有重要作用^[7-9], 钢材在含氮气氛热处理时, 由于氮原子的热化学扩散作用, 钢材表面会发生渗氮影响表面微观组织、残余应力及性能^[10-12]。刘东静等^[13]研究了 38CrMoAl 钢在 520 $^{\circ}\text{C}$ 氮氢混合气氛热

作者简介: 杨 鹏 (1992—), 男, 硕士, 工程师; **E-mail:** 120955934@qq.com; **收稿日期:** 2025-04-25

Editorial Office of Special Steel. OA under CC BY-NC-ND 4.0

处理的渗氮组织和性能,结果表明,渗层厚度平均为294.8 μm ,4 h后硬度达到最大1 000.2HV_{0.05},主要相变为 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$,次要相为 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 。黄建洪^[14]利用氮强烈扩大奥氏体区、降低A1和A_{cm}点的原理,促使过共析钢表层碳化物溶入奥氏体内,淬火后得到高硬度的含氮马氏体和适量的残留奥氏体,解决了过共析钢传统高温正火工艺能耗高和效果不理想的问题。Barrallier等^[15-17]的研究表明钢在氮气气氛中热处理时,因氮扩散产生相变而引起的体积变化,会使材料表面存在一定的残余应力和硬度层。因此,研究铁素体-马氏体钢在氮氢气氛下热处理的表层微观组织和性能,对指导其生产与制造工艺有重大意义。

在工业4.0背景下,热力学-动力学集成仿真技术通过精准预测钢的相变及元素扩散路径,成为优化合金热处理工艺、缩短研发周期的关键技术支撑^[18-19]。Thermo-Calc作为一套集成相图计算模块与热力学数据库的软件平台,通过耦合CALPHAD方法及基于多元扩散模型的DICTRA动力学模拟模块,能够定量解析合金体系中扩散控制相变行为(如析出、相界面迁移等),为微观组织演化提供跨尺度预测能力^[20]。

本研究利用Thermo-calc&Dictra软件对渗氮过程进行了模拟计算,基于热力学库TCFE11和动力学库MOBFE6,建立热处理时间和边界处N向基体内扩散距离的热动力学模型。并利用SEM和EBSD等微观结构表征技术,研究氮渗入对包壳管微观组织及性能影响,为实际生产和工艺方案研发提供指导。

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

本研究所用12Cr型铁素体-马氏体钢主要化学成分见表1,生产工艺采用无缝制管法制造,其生产流程为管坯加工→热挤压→热处理→[中间品冷轧→脱脂清洗→中间品热处理→中间品精整/检验](多次循环)→成品冷轧→脱脂清洗→最终热处理(正火+回火)。热挤压前将管坯加热到1 170 $^{\circ}\text{C}$,采用三向压应力进行挤压,形成组织重组和动态回复再结晶。中间品热处理制度采用随炉升温至860 $^{\circ}\text{C}$ 保温1 h,冷却方式为风机冷却,确保冷轧表面质量和控制晶粒度,管材最终热处理制度采用1 150 $^{\circ}\text{C}$ 保温4 min正火+750 $^{\circ}\text{C}$ 保温60 min回火。

选取中间品57 mm×6.5 mm规格12Cr型铁素

体-马氏体钢管材,采用产线上辊底式保护气氛热处理炉进行氮氢混合气氛(氮气与氢气比为2:1)热处理试验,气体流量为90 m^3/h 。管材随炉升温至860 $^{\circ}\text{C}$ 保温1 h,冷却方式为风机冷却,热处理后采用两辊环孔型冷轧管机进行冷加工变形,并重复上述氮氢混合气氛热处理以消除冷加工硬化。为方便描述,根据工艺阶段不同,将管材进行如下编号,详见表2。

表1 12Cr型铁素体-马氏体钢主要化学成分(质量分数)
Table 1 The main chemical composition of 12Cr ferritic-martensite steel

								%
C	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	Fe
0.23	0.60	0.003	0.001	12.80	0.60	0.03	0.07	余量

表2 管材编号说明

Table 2 Experimental tube number description

管材编号	工艺阶段
样品1	未经氮氢混合气氛热处理中间品管材
样品2	样品1经氮氢混合气氛热处理
样品3	样品2经冷加工变形后重复氮氢混合气氛热处理

1.2 微观组织分析方法

选取1.1章节中不同工艺阶段的样品1、样品2和样品3,采用电火花线切割机沿垂直于管材轴向切割取样。利用NSZ808 D型体视镜,根据标准GB/T 226—2015对切割样品表面进行低倍形貌分析,然后经镶嵌、初磨、细磨和硅溶胶抛光制备电子背散射衍射(EBSD)分析样品,二次电子(SE)分析需再用三氯化铁6.25%+盐酸18.75%+去离子水75%混合溶液对抛光样品进行金相腐蚀6~10 s。利用配备EBSD系统的Helios 5热场发射扫描电镜(SEM)对样品表面进行二次电子成像和电子背散射衍射分析。EBSD扫描步长为0.1 μm ,电压为20 kV,电流设置5.5 nA,收集并标定背散射电子菊池衍射花样,经取向成像技术(OIM)软件系统处理后得到一系列晶粒取向信息。

1.3 维氏硬度和氮氢测试方法

利用阿弗里WIKI 200 JS型全自动硬度仪,根据标准GB/T 4340.1—2009对3组样品进行维氏硬度测试,加载载荷为0.245 2 N,加载时间为6 s。为减小测量误差,单点检测数据应大于5次,取平均值作为实验结果。样品2表面涉及渗氮问题,通过Thermo-calc计算模拟氮含量随扩散距离变化曲线关系,可知主要扩散层厚度约为70 μm ,利用车床对

样品 1 和样品 2 表面 70 μm 厚度进行车削取样,并用 ON3000 型气体分析仪,根据标准 GB/T 20124—2006 对取下的钢屑样品进行氮含量检测。

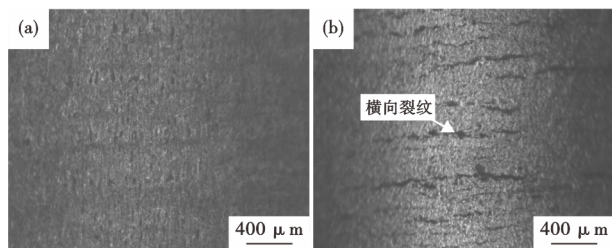


图 1 12Cr 型铁素体-马氏体钢冷加工变形前后管材表面低倍形貌像对比:(a) 样品 2, (b) 样品 3

Fig. 1 The comparison of low-magnification morphologic image of the tube surface of 12Cr ferritic-martensitic steel before and after cold working deformation : (a) sample No. 2, (b) sample No. 3

2 实验结果与讨论

2.1 低倍形貌及成分分析

图 1 为样品 2 和样品 3 外表面 40 倍光镜形貌像。由图 1 可知,样品 2 外表面质量较好,仅存在少许前道轧制工序的暗纹,如图 1(a) 所示;样品 3 表面产生了大量横向裂纹,如图 1(b) 所示。可以看出,样品 2 经冷加工变形后,其表面产生大量横向裂纹。

按照 1.3 章节中氮成分检测方法,可知样品 1 和样品 2 表面 70 μm 的 $w[\text{N}]$ 分别为 0.070 0%、0.091 4%。样品 2 经热处理后,表面 $w[\text{N}]$ 增加 0.021 4%,增加量约为样品 1 氮含量 0.3 倍。样品 1 和样品 2 表面氮质量分数差值大于检测误差,可知经氮氢混合气氛热处理后的样品 2 表面存在渗氮现象。

2.2 动力学模拟和微观组织分析

基于铁基热动力学数据库,采用 Thermo-calc 软件模拟 12Cr 型铁素体-马氏体钢在氮氢混合气氛 860 $^{\circ}\text{C}$ 热处理 1 h,氮含量随扩散距离变化曲线关系,如图 2 所示。图中横坐标距离为 0 处是管材表面临界位置,从图 2 中可看出,随扩散距离增加氮含量逐渐下降,符合扩散动力学现象,并在约 70 μm 以后下降趋势变缓。

样品 1 横截面近表面二次电子形貌像如图 3 所示,其中图 3(b)、(c)和(d)分别为图 3(a)中 b、c、d 区域的局部放大图。可以看出,氮氢混合气氛热处理前管材横截面由表及里组织较为一致,均为铁素体基体中弥散分布大量碳化物颗粒,晶粒尺寸

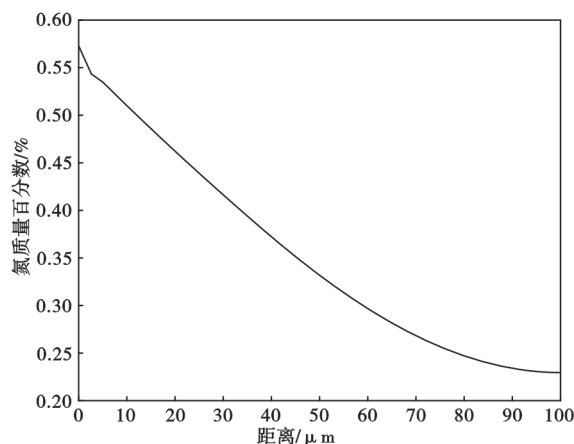


图 2 Thermo-calc 软件动力学模拟 12Cr 型铁素体-马氏体钢热处理 1 h 氮元素含量随距离的变化曲线

Fig. 2 The thermo-calc software was used to dynamically simulate the variation curve of nitrogen content with distance in 1-hour of heat treatment of 12Cr ferritic-martensitic steel

大致分布在 10~20 μm ,碳化物颗粒尺寸分布较广,大致在 0.1~3 μm 。利用 Avizo 2D 图像处理软件,对图 3(b)和图 3(d)中不同等效直径碳化物进行统计分析,如图 4 所示,可知近表面区域 b 中等效直径在 0~0.2 μm 的碳化物数量较内部区域 d 更多,等效直径在 0.4 μm 以上的碳化物数量则内部区域 d 多于区域 b,这一现象应与前道退火工序导致表面出现一定程度的脱碳现象有关。

样品 2 横截面近表面二次电子形貌像如图 5 所示,其中,图 5(b)、(c)和(d)分别为图 5(a)由表及里的局部放大图。从图 5(a)可知,氮氢混合气氛热处理后管材横截面由表及里组织存在较大差异,近表面处 b 的局部放大如图 5(b)所示,从图 5 可知,管材近表面处存在大量板条马氏体组织,并分布有大量碳化物颗粒。图 5(c)为距离表面 30 μm 处的二次电子形貌像,相较图 5(b),板条马氏体组织减少,铁素体组织增多。距离表面约 90 μm 处的二次电子形貌像如图 5(d)所示,从图 5 可知,未发现板条状马氏体,其组织为铁素体基体中均匀分布大量碳化物颗粒。

图 6 显示了样品 1 和样品 2 横截面近表面晶粒取向,从图 6(a)可知,未经热处理的样品 1 横截面由表及里晶粒尺寸基本一致。图 6(b)显示样品 2 横截面近表面处存在许多取向不一致但取向差小的板条,且由表及里随氮扩散距离增加,小取向差板条组织逐渐减少。对比图 5 中的二次电子形貌图可知,小取向差板条可能为马氏体板条。

从上述分析可知,相较样品 1,经氮氢混合气氛

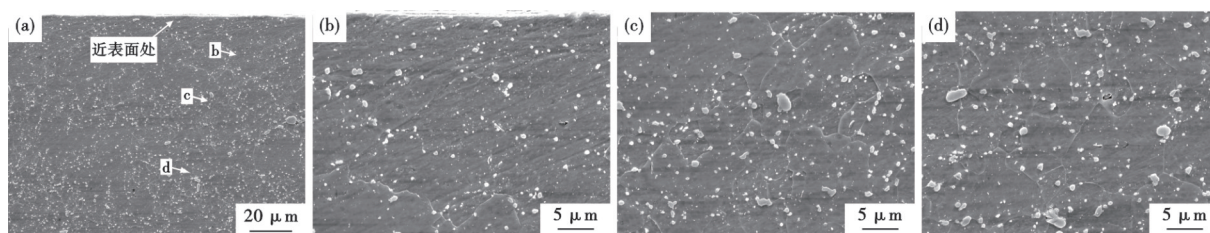


图3 12Cr型铁素体-马氏体钢氮氢混合气氛热处理前管材横截面近表面:(a) 3 000×二次电子图和(b)中的b区域;(c) c区域;(d) d区域10 000×局部放大图。

Fig. 3 SEM images near the surface of the cross section of the 12Cr ferritic-martensitic steel tube before heat treatment in nitrogen-hydrogen mixed atmosphere: (a) 3 000× and the 10 000× local magnification of (b) region b; (c) region c; (d) region d in (a)

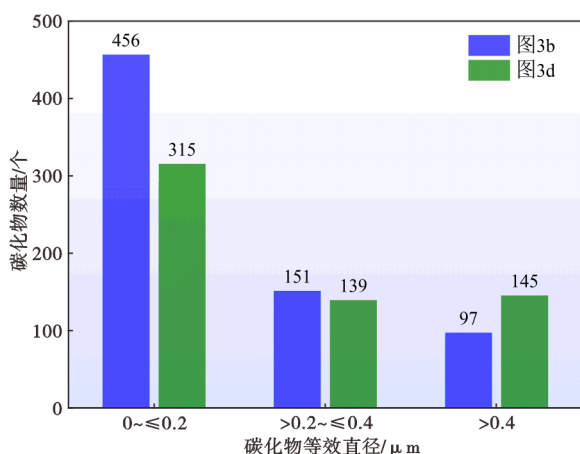


图4 图3(b)和图3(d)中碳化物不同等效直径所对应数量的统计对比图

Fig. 4 Statistical comparison of carbide count distribution versus different equivalent diameters in Fig. 3b and 3d.

热处理后的样品2表面组织出现了大量马氏体,并随氮扩散距离增加板条状马氏体数量逐渐减少,在距离表面90 μm 处基本未发现板条状马氏体。Thermo-calc 动力学计算结果显示距离表面70 μm 以后氮元素含量下降趋势变缓,与实验中观察到的样品2由表及里组织变化趋势基本一致。

2.3 性能测试及验证分析

图7为不同工艺阶段管材横截面的显微维氏硬

度 $\text{HV}_{0.025}$ 值。由图7可知,氮氢气氛热处理前样品1维氏硬度 $\text{HV}_{0.025}$ 值由表及里无明显变化。经热处理后样品2氮渗入产生的马氏体组织导致管材表面硬度提升,其距表面20 μm 处硬度值为368 $\text{HV}_{0.025}$,并随离表距离增加至1000 μm 时,硬度值降为226 $\text{HV}_{0.025}$;样品3不同位置 $\text{HV}_{0.025}$ 值及维氏硬度随距离变化趋势与样品2相差不大,相较样品2,样品3在距表面50 μm 和1 000 μm 处维氏硬度低了约20 $\text{HV}_{0.025}$ 。

样品2去除渗氮层前后的冷加工变形表面质量,如图8所示。由图8可知,管材表面存在渗氮层时,冷加工变形后管材表面存在大量横向裂纹,将表面渗氮层去除后再进行冷加工变形,管材表面质量得到明显改善,可以看出,表面渗氮导致的表面硬化,在后续冷加工变形过程产生了脆裂。

3 结束语

12Cr型铁素体-马氏体钢管材在氮氢气氛下进行860 $^{\circ}\text{C}$ 长时退火会产生渗氮现象,通过Thermo-calc动力学模拟和实验微观组织结构表征分析,管材在860 $^{\circ}\text{C}$ 热处理1 h后因氮渗入导致表面组织发生变化,近表面处形成大量马氏体组织,

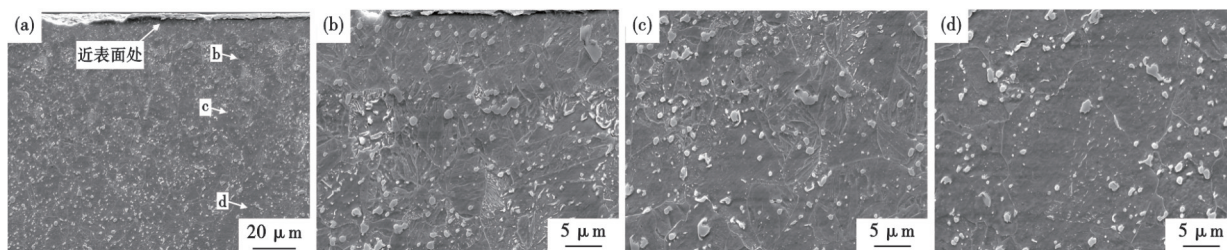


图5 12Cr型铁素体-马氏体钢在氮氢混合气氛热处理后管材横截面近表面(a) 3 000×二次电子图和(b) b区域;(c) c区域;(d) d区域的10 000×局部放大图。

Fig. 5 SEM images near the surface of the cross section of the 12Cr ferritic-martensitic steel tube after heat treatment in nitrogen-hydrogen mixed atmosphere: (a) 3 000× and the 10 000× local magnification of (b) region b; (c) region c; (d) region d;

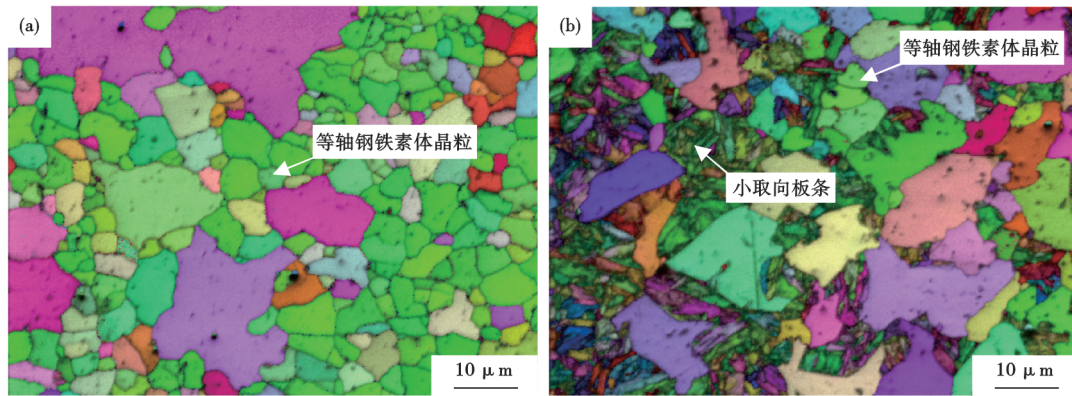


图 6 12Cr 型铁素体-马氏体钢在氮氢混合气氛热处理前后管材横截面近表面晶粒取向: (a) 样品 1, (b) 样品 2

Fig. 6 Near-surface grain orientation of the cross section of the 12Cr ferritic-martensitic steel tube before and after heat treatment in nitrogen and hydrogen mixed atmosphere : (a) sample No. 1, (b) sample No. 2

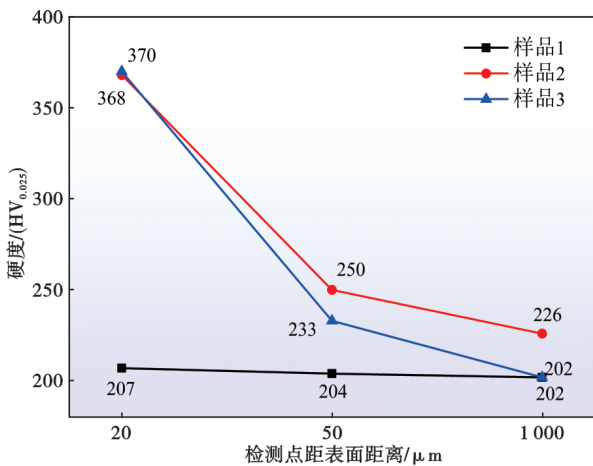


图 7 12Cr 型铁素体-马氏体钢在不同工艺阶段管材显微硬度对比

Fig. 7 The comparison of microhardness of 12Cr ferritic-martensitic steel tubes in different process stages

由表及里马氏体组织逐渐减少,在离管材表面 90 μm 处其组织与管材内部组织基本一致。采用显微维氏硬度分析知,经氮氢气氛热处理后,距管材

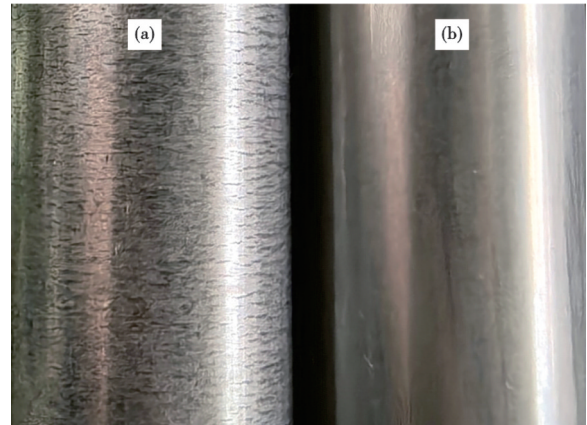


图 8 去除渗氮层前后的冷加工变形表面宏观对比图: (a) 去除渗氮层前, (b) 去除渗氮层后

Fig. 8 Macroscopic comparison of cold working deformed surface before and after removal of nitriding layer : (a) before removing the nitriding layer, (b) after removing the nitriding layer

表面 20 μm 处硬度约为 370HV_{0.025},该硬化层在后续冷加工变形过程会产生脆裂现象,管材表面形成大量横向裂纹。

参考文献

[1] 郑勇, 邱绍宇, 魏连峰, 等. T91 铁素体-马氏体钢磁脉冲压接成形工艺分析与质量评价[J]. 锻造与冲压, 2024(6): 21-25.

[2] Huo X, Hu Y, Xu L, et al. Study of Internal Breeding of Integral Fast Reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2023, 57(6): 1111-1119.

[3] 丁寻, 黄晨, 李荣生. 15-15Ti 奥氏体不锈钢的蠕变性能[J]. 机械工程材料, 2020, 44(7): 70-73.

[4] Zheng D T, Chen D, Guo Z H, et al. Displacement cascade under high-energy irradiation and tensile property in Fe-Cr-Al alloys: A molecular dynamics simulation[J]. Materials Today Communications, 2023, 37: 107133.

[5] Qiu G X, Zhan D P, Cao L, et al. Review on development of reduced activated ferritic/martensitic steel for fusion reactor[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(9): 1343-1356.

[6] 展京乐, 周海波, 刘丰, 等. 核级包壳管轧制辊缝设定对尺寸和载荷的影响[J]. 重型机械, 2023(1): 53-59.

[7] Kotlarski G, Ormanova M, Nikitin A, et al. Wire arc deposition of specimens using a special-designed aluminum-cored wire with CNTs[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2025, 2994(1): 012024.

[8] 潘钱付, 赵勇, 牛犇, 等. 加工工艺对 F/M 钢包壳管组织与力学性能的影响[J]. 热加工工艺, 2021, 50(11): 45-50.

- [9] Qin X, Zhang R Q, Du P N, et al. Recrystallization and texture evolution of cold pilgered FeCrAl cladding tube during annealing at 700 °C~1 000 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2023, 577: 154303.
- [10] Somers M A J, Christiansen T. Kinetics of microstructure evolution during gaseous thermochemical surface treatment [J]. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, 26 (5): 520-528.
- [11] 陈治. 亚温淬火对40Cr钢渗氮层组织与性能的影响[J]. *热处理技术与装备*, 2023, 44(2): 14-17.
- [12] Terent'ev V F, Michugina M S, Kolmakov A G, et al. The effect of nitriding on fatigue strength of structural alloys [J]. *Mechanics*, 2007, 64(2): 12-22.
- [13] 刘东静, 由园, 闫牧夫, 等. 38CrMoAl钢520 °C不同气氛离子渗氮层表征 [J]. *中国表面工程*, 2022, 35 (4): 196-203.
- [14] 黄建洪. 应用N. M. 处理消除表层过共析碳化物疵病[J]. *金属热处理*, 2007, 32(11): 84-88.
- [15] Barrallier L. Classical nitriding of heat treatable steel [M]//*Thermochemical Surface Engineering of Steels*. Woodhead Publishing, 2015: 393-412.
- [16] Lu J P, Dou H C, Zhou Z L, et al. Effect of rapid hollow cathode plasma nitriding treatment on corrosion resistance and friction performance of AISI 304 stainless steel [J]. *Materials*, 2023, 16(24): 7616.
- [17] Spor S, Jäger N, Meindlhumer M, et al. Evolution of structure, residual stress, thermal stability and wear resistance of nanocrystalline multilayered Al_{0.7}Cr_{0.3}N-Al_{0.67}Ti_{0.33}N coatings [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2021, 425: 127712.
- [18] Abdallah I, Kim T, Wu X Y, et al. Oxidation kinetics and microstructure evolution of high Mn stainless-steel alloy in CO₂ at 700 °C [J]. *Corrosion Science*, 2022, 195: 110013.
- [19] Teixeira J, Moreno M, Allain S Y P, et al. Intercritical annealing of cold-rolled ferrite-pearlite steel: Microstructure evolutions and phase transformation kinetics [J]. *Acta Materialia*, 2021, 212: 116920.
- [20] 焦少阳, 郑磊, 董建新, 等. 690合金晶界碳化物和贫铬区演化动力学模拟及工艺优化 [J]. *机械工程学报*, 2010, 46(14): 53-59.