

·试验研究·

钒对 T122 铁素体耐热钢组织和性能的影响

刘正东¹ 程世长¹ 包汉生^{1,2} 傅万堂² 杨 钢¹ 王立民¹

(1 钢铁研究总院,北京 100081;2 燕山大学,秦皇岛 066004)

摘 要 研究了(%) :0.11C-11.89~12.19Cr-1.86~1.90W-0.37~0.38Mo-0.9Cu 铁素体耐热钢 T122 中 0.14%~0.31%V-0.05%Nb 复合强化添加剂中 V 含量对钢的组织 and 性能的影响。结果发现,随 V 含量增加,钢中 δ 铁素体量增加,室温拉伸强度、650 °C 拉伸强度和 650 °C 持久强度逐渐降低;当 V 含量为 0.19% 时 T122 钢的室温拉伸强度、650 °C 拉伸强度和持久性能较高。V 含量变化影响钢中 $M_{23}C_6$ 、MX 和 Laves 相的析出,0.19%V-0.05%Nb 析出强化效果最好。

关键词 Cr12 铁素体耐热钢 V-Nb 复合添加 组织 力学性能

Effect of Vanadium on Structure and Properties of Ferrite Heat Resistant Steel T122

Liu Zhengdong¹, Cheng Shichang¹, Bao Hansheng^{1,2}, Fu Wantang², Yang Gang¹ and Wang Limin¹
(1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 2 Yanshan University, Qinhuangdao 066004)

Abstract The effect of V content in compound addition of 0.14~0.31V-0.05Nb on structure and properties of ferrite heat resistant steel 0.11C- 11.89~12.19Cr- 1.86~1.90W- 0.37~0.38Mo- 0.9Cu has been studied. The research results found that with V content increasing, the volume fraction of δ ferrite in steel increased, while the tensile strength at ambient temperature and at 650 °C and creep rupture strength at 650 °C gradually decreased; and the tensile strength at ambient temperature and the tensile strength and creep rupture strength at 650 °C of T122 steel contained 0.19V were higher. The change of V content influenced precipitation behavior of $M_{23}C_6$, MX and Laves phase in steel, where the precipitated strengthening effect of 0.19V-0.05Nb was best.

Material Index Cr12 Ferrite Heat Resistant Steel, V-Nb Compound Addition, Structure, Mechanical Property

20 世纪 30 年代,0.4%碳钢中加入钒后,钢的蠕变速度显著下降,40 年代开发的燃气轮机涡轮盘用 1%~3%Cr 钢,作为重要强化元素也加入了钒,随后开发的 12%Cr 系钢中也同样加入钒,50 年代以后开发的高强度 9%~12%Cr 系钢中都含有钒^[1,2]。

钒作为强碳化物形成元素,单独添加可形成 VC 或 V(C, N),在高温长时间下粗化,强化效果较小;而 V、Nb 复合添加时,复合强化使得强度提高显著^[1]。在本研究过程中,固定铌含量为

0.05%,着重研究了 T122 钢中钒含量变化对组织结构、室温、高温力学性能以及析出相的影响,并确定最佳钒含量。

1 试验方法

T122 试验钢采用真空感应炉冶炼,25 kg 钢锭,化学成分见表 1。钢锭经 1 160 °C 锻造开坯,终锻温度 > 900 °C,改锻为 Φ 14 mm 的圆棒和 14 mm 的方棒试样,再经 750 °C 1 h 退火处理。冲击试样为标准夏比 V 型冲击试样,室温拉伸、高温拉伸以及持久试样均为 Φ 5 mm 标准试样,相分析

表 1 试验钢化学成分和 δ -铁素体含量
Table 1 Chemical composition of test steel and δ ferrite volume fraction

炉号	化学成分/%																δ 铁素体/%
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	Ti	B	Cu	N	Al	
1 [#]	0.11	0.30	0.53	0.008 3	0.006	11.96	0.31	0.37	1.86	0.048	0.14	0.030	0.002 3	0.90	0.060	0.005 5	14
2 [#]	0.11	0.29	0.50	0.008 0	0.006	11.97	0.31	0.38	1.90	0.050	0.19	0.036	0.002 3	0.90	0.058	0.006 8	24
3 [#]	0.11	0.29	0.53	0.007 1	0.007	12.07	0.32	0.37	1.87	0.052	0.23	0.034	0.002 5	0.90	0.065	0.009 0	25
4 [#]	0.11	0.30	0.51	0.007 4	0.006	11.89	0.32	0.37	1.88	0.051	0.27	0.032	0.002 6	0.90	0.067	0.007 0	34
5 [#]	0.11	0.29	0.50	0.008 9	0.007	12.19	0.31	0.38	1.86	0.052	0.31	0.030	0.002 5	0.90	0.061	0.007 2	40

试样为 $\Phi 10$ mm 长 65 ~ 70 mm 的圆柱型试棒。

试棒经 $1\ 050\ ^\circ\text{C} \times 0.5\ \text{h}$ 油冷 + $770\ ^\circ\text{C} \times 3\ \text{h}$ 空冷处理, 然后根据 T122 钢服役时的温度, 进行 $650\ ^\circ\text{C}$ 100 h、300 h、1 000 h 和 3 000 h 的模拟时效试验, 以及 $650\ ^\circ\text{C}$ 持久强度试验。采用 MF4 Leica 光学金相显微镜及 TH800 透射电镜观察微观组织, 通过摆锤式冲击试验机、室温和高温拉伸试验机测量力学性能。对热处理回火态试棒及时效后的对回火态及时效处理 3 000 h 后试样进行化学相分析, 电解液选用 5% 盐酸-2% 柠檬酸-5% 甘油甲醇溶液, 电流密度 $i = 0.05 \sim 0.1\ \text{A}/\text{cm}^2$ (总电流控制在 $0.5 \sim 0.9\ \text{A}$), 温度在 $-5\ ^\circ\text{C}$ 以下, 电解时

间约 1.5 h, 定量提取各析出物。析出物经收集洗涤后, 进行 X 射线衍射分析及定量相分析。

2 试验结果与讨论

2.1 微观组织

由金相网格法测出的 δ 铁素体含量可见, 钢中随钒含量的增加, δ 铁素体在钢中所占的体积分数明显增加(表 1)。试验钢的显微组织均为回火马氏体 + δ 铁素体 + 析出相(图 1)。时效前与时效后回火马氏体 + δ 铁素体微观组织没有明显变化, 只是随着时效时间增加, 回火马氏体中析出相颗粒的密度增加。

2.2 钒对室温、高温短时力学性能的影响



图 1 含 0.19% V 钢纵截面的组织: a-回火; b-1 000 h 时效; c-3 000 h 时效

Fig.1 Structure of longitudinal section of steel contained 0.19V: a- as-tempered; b- 1 000 h aged; c- 3 000 h aged

钒含量变化对热处理后 ($1\ 050\ ^\circ\text{C} \times 0.5\ \text{h}$ 油冷 + $770\ ^\circ\text{C} \times 3\ \text{h}$ 空冷) 试验钢室温和 $650\ ^\circ\text{C}$ 高温拉伸强度的影响, 如图 2 所示。可以看出, 随钒含量增加, 0.14% 和 0.19% 钒含量时, 室温抗拉强度 (σ_b) 和屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 均较高, 随着钒含量增加, 室温抗拉强度 (σ_b) 和屈服强度 ($\sigma_{0.2}$) 均逐渐降低。 $650\ ^\circ\text{C}$ 高温抗拉强度和屈服强度均在 0.19% 钒含量处出现峰值, 随钒含量增加, 抗拉强度和屈服强度逐渐降低, 但冲击功没有明显变化, 其值均为 100 J 左右。

2.3 长时效对 T122 钢室温和高温性能的影响

从时效前(回火态)到时效 300 h, T122 钢的室温和 $650\ ^\circ\text{C}$ 高温强度均逐渐下降; 时效 300 h 到 1 000 h 之间强度值下降趋于缓慢; 时效 1 000 h 以后强度值趋于稳定; 时效 1 000 h 到 3 000 h 之间的强度值没有明显变化。T122 钢的冲击韧性的变化规律与强度的变化规律相似, 时效前(回火态)到时效 300 h 冲击韧性逐渐下降; 300 h 到 1 000 h 冲击韧性下降趋于缓慢; 1 000 h 以后冲击韧性趋于稳定。

长时效 1 000 h 以后强度趋于稳定, 钒含量

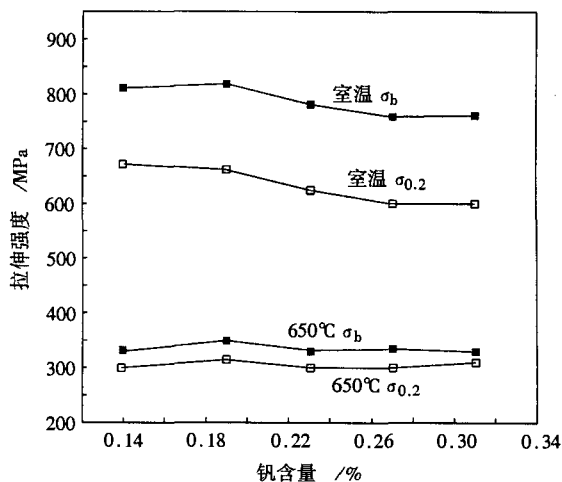


图 2 钒含量变化对 T122 钢室温和 $650\ ^\circ\text{C}$ 拉伸强度的影响

Fig.2 Effect of vanadium content on tensile strength of test steel at ambient temperature and $650\ ^\circ\text{C}$

变化对 T122 强度的影响, 随钒含量增加, 在 0.19% 钒含量处出现强度峰值, 钒含量再增加, 强度下降。长时效钢的冲击韧性稳定后, 钒含量变化对冲击韧性影响较小, 试验钢冲击韧性基本为 40 J。

2.4 钒对 650 °C 持久强度的影响

在不同应力作用下,钒含量较低的钢的持久断裂时间比含钒量高的钢的持久断裂时间要长,0.19%V 钢的持久强度较高(图 3)。随着持久断裂时间的增加,0.19%V 钢持久塑性变化最稳定,持久塑性值也较高,钒含量较高的钢持久塑性下降较快。

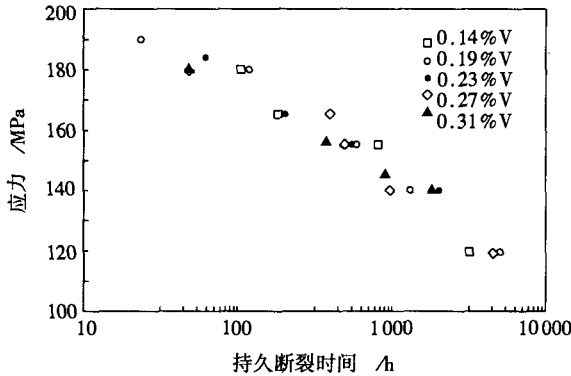


图 3 钒对 T122 钢 650 °C 持久强度的影响

Fig.3 Effect of vanadium content on creep rupture strength of steel T122 at 650 °C

2.5 相分析结果

XRD 衍射分析结合定量相分析结果见表 2,析出相主要有 3 类: $M_{23}C_6$ 相、MX 相和 Laves 相。 $M_{23}C_6$ 相和 Laves 相时效前与时效 3 000 h 后含量变化明显。MX 相含量均随钒含量增加而增加,时效 3 000 h 后 $M_{23}C_6$ 相含量增加,1*、2*、3* 钢中析出 MX 相略有增加,4*、5* 钢 MX 相含量略有减少。钒含量较高的 4*、5* 钢回火态没有析出 Laves 相,但时效 3 000 h 后 Laves 相析出量不同炉号之间差别不大。

钢中钒含量的变化会引起各析出相中元素含

表 2 析出相类型及占合金的质量分数/%

Table 2 Precipitated phases and mass percent in alloy /%

炉号	$M_{23}C_6$		MX		Laves	
	回火态	时效 3 000 h	回火态	时效 3 000 h	回火态	时效 3 000 h
1*	2.060 8	2.347 9	0.173 1	0.180 2	0.383 5	2.172 7
2*	1.924 9	2.352 8	0.213 4	0.214 3	0.281 8	2.001 4
3*	1.854 9	2.149 2	0.231 2	0.232 8	0.295 9	1.935 5
4*	1.914 2	2.175 4	0.316 6	0.283 6	-	2.046 1
5*	1.971 5	2.159 4	0.317 5	0.293 1	-	2.143 7

量发生变化(表 3)。钒在 MX 相中占的比重较大,少量钒进入 $M_{23}C_6$ 相和 Laves 相。 $M_{23}C_6$ 相由 Fe、Mn、Ni、V、Cr、W、Mo、C、B 和 N 元素组成,钒含量变化主要引起 $M_{23}C_6$ 相中 V、W、Mo 含量变化,其它元素没有明显变化。MX 相由 V、Nb、Ti、Cr、W、Mo、C 和 N 元素组成,钒含量变化 MX 相中 V、C、N 含量变化,其它元素含量变化不大。Laves 相由 Fe、Mn、Ni、V、Cr、W 和 Mo 组成,钒含量变化引起 Laves 相中 V、W、Mo 含量变化。

2* 钢中析出相颗粒尺寸随时效时间变化规律,如图 4(a)所示。随时效时间增加,0.19%V 钢从回火态到时效 300 h 时间内,析出相颗粒迅速长大;300 h 以后,长大趋势逐渐变缓;时效 1 000 h 以后析出相颗粒平均尺寸逐渐趋于稳定,没有明显的长大趋势,颗粒平均尺寸在 220 nm 左右。

2* 钢中颗粒尺寸小于 200 nm 的粒子质量百分数随时效时间的变化规律,如图 4(b)所示。200 nm 以下颗粒尺寸小,强化作用明显。随时效时间增加,在 300 h 之前,析出颗粒质量分数剧降。300 h 到 1 000 h,质量分数下降较缓慢,1 000 h 以后逐渐稳定,200 nm 以下析出颗粒质量百分数维持在 55% 左右。

2.6 分析讨论

表 3 各析出相中元素占合金的质量分数/%

Table 3 Mass percent of alloying elements in each precipitated phase /%

热处理	炉号	$M_{23}C_6$			MX			Laves		
		V	W	Mo	V	C	N	V	W	Mo
回火态	1*	0.025 0	0.051 0	0.023 4	0.049 4	0.006 1	0.025 6	0.005 7	0.197 0	0.033 0
	2*	0.026 0	0.083 1	0.019 3	0.068 0	0.016 5	0.022 4	0.017 9	0.144 0	0.025 0
	3*	0.033 4	0.076 5	0.020 8	0.089 9	0.014 9	0.028 0	0.024 0	0.149 0	0.028 0
	4*	0.035 7	0.212 7	0.044 0	0.159 0	0.029 4	0.030 0	-	-	-
	5*	0.036 0	0.219 3	0.044 7	0.160 7	0.029 5	0.030 0	-	-	-
回火 + 时效 3 000 h	1*	0.013 7	0.200 8	0.018 5	0.056 0	0.004 6	0.028 9	0.023 0	1.099 0	0.206 0
	2*	0.027 5	0.358 0	0.024 0	0.071 0	0.016 6	0.022 4	0.019 3	0.966 2	0.214 2
	3*	0.027 5	0.200 5	0.020 0	0.093 0	0.012 6	0.031 0	0.038 0	1.078 6	0.192 3
	4*	0.037 0	0.230 0	0.047 0	0.136 3	0.023 5	0.030 0	0.027 0	1.078 8	0.172 1
	5*	0.038 3	0.240 0	0.050 3	0.142 4	0.024 9	0.030 0	0.028 5	1.085 5	0.178 0

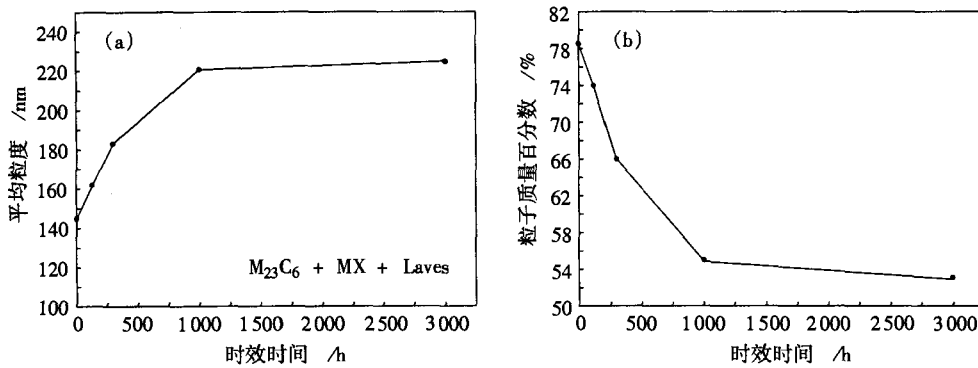


图 4 时效时间对 0.19%V T122 钢析出相平均颗粒尺寸(a)和尺寸小于 200 nm 析出相质量百分数(b)的影响
Fig.4 Effect of aging time on average size of precipitated phases (a) and weight percent of precipitated phases which size less than 200 nm (b) in 0.19V steel T122

T122 钢的铬当量经验公式为 $Cr_{eq} = Cr + 11V + 12Al + 6Si + 4Mo + 1.5W + 5Nb - 40C - 30N - 8Ti - 4Ni - 2Mn - Cu - 2Co$, 根据此公式计算, 1[#]、2[#]、3[#]、4[#]、5[#] 钢的 Cr_{eq} 分别为: 10.90, 11.55, 11.80, 12.15, 13.03。可见, 随着钒含量增加, 钢的铬当量逐渐增加, 因此, 钢中 δ 铁素体含量显著增加是由于钒含量增加提高了铬当量。

中间钒含量钢, 尤其是 2[#] 钢(0.19%V)表现出优异的室温、高温强度以及持久性能。钒含量升高, 4[#]、5[#] 钢回火态中 $M_{23}C_6$ 相中钨、钼含量增加, 由于 $M_{23}C_6$ 尺寸较大导致了 $M_{23}C_6$ 相虽然含量较高, 但是强化作用较小。MX 相含量随钒含量增加而增加, 随时效时间增加, 4[#]、5[#] 钢中 MX 相不稳定, 时效 3 000 h 后 MX 相含量与回火态相比, 碳含量下降幅度较大, 因此, MX 相强化效果也不如钒含量较低的钢。Laves 相对强度也有贡献, 但是钒含量增加, 4[#]、5[#] 钢回火态没有析出, 时效 3 000 h 后 Laves 相含量变化也不大, 国外研究发现在服役 20 508 h 的 T122 钢中 Laves 相长大, 呈长条状^[2], 可能会引起持久强度的下降。

析出相颗粒尺寸小以及纳米级析出相的强化作用, 对钢的优异持久性能有重要贡献。细小稳定的析出相有助于组织结构稳定性, 有助于提高持久性能^[3]。回火态析出相颗粒平均尺寸在 140 nm 以下, 时效 1 000 h 析出相颗粒平均尺寸在 220 nm 左右, 析出相中尺寸 200 nm 以下的纳米级析出相的含量(%)占一半以上, 对持久强度的提高具有重要作用。随时效时间增加, 析出相颗粒尺寸的变化起主导作用, 从回火态到时效 300 h, 强度与冲击韧性迅速下降的原因是析出相颗粒尺寸的急剧长大造

成的。时效 1 000 h 以后, 析出相颗粒尺寸变化趋于稳定, 强度与冲击韧性变化同时趋于稳定。

3 结论

(1) 试验钢的显微组织为回火马氏体和 δ 铁素体, 钢中的析出沉淀相有 3 类: $M_{23}C_6$ 、MX 及 Laves 相。

(2) 随着钒含量增加, 使钢中 δ 铁素体含量增加, 使室温及高温拉伸强度逐渐下降。随钒含量增加, 650 °C 持久强度、持久塑性也逐渐下降, 0.19%V 钢的强度较高。

(3) 长时时效后, 由于析出相以及颗粒尺寸的变化, 室温、高温强度、冲击韧性时效 300 h 后下降明显, 1 000 h 后趋于平稳。

(4) 钒大部分进入 MX 相, 少量进入 $M_{23}C_6$ 相和 Laves 相, 钒含量变化影响析出相的析出行为, 0.19%V 时析出强化效果最好。

国家高技术研究发展计划(863 项目)资助项目(2003AA331060)

参考文献

- 1 太田定雄. 铁素体系耐热钢. 张善元, 张绍林 译. 北京: 冶金工业出版社, 2003: 153
- 2 Martienssen W, Yagi K, Merckling G, et al. Advanced Materials and Technologies Volume 2, Springer - Verlag Berlin Heidelberg 2004, Germany, 898
- 3 Fujimizu Masuyama. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steel. ISIJ International, 2001, 41(6): 612

刘正东(1966-), 男, 博士, 教授, 副所长, 1990 年清华大学毕业, 主要从事先进钢铁材料技术和冶金过程模拟领域的研究。

收稿日期: 2005-07-23