

T122 耐热钢平衡相转变的热力学计算和分析

曹金荣 刘正东* 程世长* 杨 钢* 谢建新

(北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083; *钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081)

摘 要 采用 Thermo-Calc 热力学计算软件,对 820~1 200 °C 时 T122 高铬耐热钢(%:0.11~0.12C,11.37~11.97Cr,1.90~1.93W,0.38Mo,0.86~0.90Cu,0.05Nb,0.19~0.20V,0.58~0.67N,0.002 3~0.002 8B)在 820~1 200 °C 的热力学平衡相及合金元素 Cr、Al、Ti 对 δ 铁素体和主要析出相的影响进行了研究。结果表明,T122 耐热钢残留有较多的 δ 铁素体,其主要析出相为 $M_{23}C_6$ 、Laves 和 MX。在 950~1 050 °C 时 δ 铁素体最少,其含量为 15.7%~18.9%。 $M_{23}C_6$ 析出开始温度为 940 °C,Laves 相为 750 °C,MX 则较稳定为 >1 250 °C。Cr 对 δ 铁素体含量影响很大,但对析出相影响较小。降低 Al、Ti 有助于降低 δ 铁素体含量,增加 MX 含量。

关键词 T122 高铬耐热钢 Thermo-Calc 软件 δ 铁素体 析出相

Thermodynamic Calculation and Analysis on Equilibrium Phases Transition in T122 Heat-Resistant Steel

Cao Jinrong, Liu Zhengdong*, Cheng Shichang*, Yang Gang* and Xie Jianxin

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;

*Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The thermodynamic equilibrium phases in T122 heat-resistant steel (0.11~0.12C, 11.37~11.97Cr, 1.90~1.93W, 0.38Mo, 0.86~0.90Cu, 0.05Nb, 0.19~0.20V, 0.58~0.67N, 0.002 3~0.002 8B) and the effect of alloying element Cr, Al, Ti on δ ferrite and major precipitated phases at temperature between 820 °C and 1 200 °C have been studied by Thermo-Calc software. The results show that there is a large amount of δ ferrite in T122 heat-resistant steel and the main precipitated phases in steel are $M_{23}C_6$, Laves phase and MX. At temperature between 950 °C and 1 050 °C the amount of δ phase is lowest, of which the content is 15.7%~18.9%. The initial precipitated temperature for $M_{23}C_6$ is 940 °C, for Laves phase is 750 °C, but for MX is more than 1 250 °C which is a very stable phase. It is found that chromium has a great influence on formation of δ ferrite and has minor influence on that of precipitated phases; to lower Al and Ti content is available to decrease δ ferrite amount and increase MX phase amount.

Material Index T122 Heat-Resistant Steel, Thermo-Calc Software, δ Ferrite, Precipitated Phase

T122 钢(12Cr-2W-Mo-Nb-V-Cu-N-B)是一种新开发的铁素体型耐热钢。与 T91 钢相比,T122 钢具有更高的持久强度和高温耐蚀性^[1]。T122 钢可用于超(超)临界发电机组的受热面管和蒸汽管。由于 Cr 含量较高,T122 钢存在一定量 δ 铁素体,它对 T122 钢的韧性和强度非常有害,因而需要严格控制(应控制在 5% 以下)^[2,3]。Laves 相是 T122 钢的一个重要析出相,但只有在长时间时效条件(1 年左右)下才能大量出现^[4],目前尚未有较好的实验预测方法。N 是该钢的重要合金化元素,而 Al 和 Ti 与 N 有强烈形成氮化物的能力。因此,探索该钢中 δ 铁素体和析出物的转变规律,对优化钢的合金成分和控制热加工与热处理过程具有重要意义。本实验根据热力学模型和相关数据库,采用 Thermo-Calc 热力学计算软件,计算了

T122 钢中的 δ 铁素体、Laves 相、MX、 $M_{23}C_6$ 和 AlN 等相的数量和组成与成分和热处理温度之间的关系,为预报和控制钢中各种析出相和调整化学成分以及优化钢的冶炼、加工和热处理工艺提供参考。

1 Thermo-Calc 相平衡计算及其热力学模型

目前广泛采用的用于预测 δ 铁素体的简化方法是采用 Cr 当量(Cr_{eq})和 Schaeffer-Schneider 经验图。更精确评估多元合金体系的相平衡,Thermo-Calc 相平衡热力学软件及其有效的吉布斯(Gibbs)自由能数据库是一个新的强大计算工具^[5]。本文采用 Hillert 和 Staffansson 提出的用于描述单相吉布斯自由能的亚点阵模型作为热力学计算模型^[6]。亚点阵模型是将整个晶格点阵分为

两个或两个以上的亚点阵,对每个亚点阵采用与规则溶体模型相同的形式对其自由能进行近似,再计算整个晶格点阵的自由能。对于 T122 钢中各相的吉布斯自由能均使用亚点阵模型描述。合金在不同温度下可能出现的相包括 γ (fcc)、 α 或 δ (bcc)、Laves(c14)、MX(fcc)、 $M_{23}C_6$ 、M2B 和 AlN 等相。

12Cr-2W-Mo-Nb-V-Cu-N-B 合金系的固溶相(bcc 和 fcc)的吉布斯自由能采用两个亚点阵模型,结构表达式为 $[Fe, Cr, Mn(W, Ni, V, Cu)]_a(C, N, Va)_c$, 其中 bcc 为 $[Fe, Cr, Mn(W, Ni, V, Cu)]_1(C, N, Va)_3$, fcc 为 $[Fe, Cr, Mn(W, Ni, V, Cu)]_1(C, N, Va)_1$ 。Fe、Cr、V 等金属元素在金属亚点阵的节点上可彼此替代,C、N 等非金属元素空位(Va)在间隙亚点阵上可以彼此替代。化合物相(MX, Laves, $M_{23}C_6$ 等)与此类似。现以 Fe-Cr-Mn(W, Ni, Cu, V)-C-N-B 系中固溶相自由能的计算方法为例,介绍该钢中各相自由能的计算模型。

对于 γ (fcc)相和 α (bcc)相,单位摩尔的自由能表达式为^[5]:

$$G_m = \sum_i y_i (y_c G_{i:c}^0 + y_{Va} G_{i:Va}^0) + aRT \sum_i y_i \ln y_i + cRT (y_c \ln y_c + y_{Va}) + \sum_j \sum_i y_i y_j (y_c L_{i,j:c} + y_{Va} L_{i,j:Va}) + y_c y_{Va} \sum_i y_i L_{i:c, Va} + \sum_i \sum_j \sum_k y_i y_j y_k (y_c L_{i,j,k:c} + y_{Va} L_{i,j,k:Va}) + G_{mag}$$

$$i = Fe, Cr, Mn(W, Ni, Cu, V), \text{ 且 } i \neq j, i \neq k, j \neq k \quad (1)$$

式(1)中, y 为 i 组元在亚点阵上的阵点分数, a 、 c 为彼此亚点阵阵点数。对于 bcc 晶格, $a = 1, c = 3$; 对于 fcc 晶格, $a = c = 1$ 。在不同亚阵点上的组元采用冒号(:)分开,相同亚阵点上的组元采用逗号(,)分开。 $G_{i:Va}^0$ 为 i 纯元素在非磁态的吉布斯自由能, $G_{i:c}^0$ 为所有间隙阵点被 C 原子占据时的非磁态的吉布斯自由能, L 为组元间交互作用参数,它是温度和成分的函数,其中的系数可直接使用软件数据库中既有的数据。 G_{mag} 为磁性对自由能的贡献,本文计算时取值为零。

T122 钢相平衡条件为(设出现 n 个相):

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \mu_i^3 = \dots = \mu_i^n \quad (2)$$

式(2)中, i 为合金元素, μ 为化学位。要求每一组元在各相中的化学位相等。合金中组元的化学位表达式: $\mu_i^n = \frac{\partial G_i}{\partial X_i}$

计算时,合金体系为 1 mol,参照状态为 298.15 K 和 10^5 Pa。温度以摄氏温度($^{\circ}C$)或绝对温度(K)输入。合金系的各组元按质量分数输入,数据库为 TCFE3。用 Thermo-Calc 软件计算 T122 耐热钢(成分见表 1)在 500 ~ 1 500K 范围内可能出现相的吉布斯自由能和各组元化学位,并籍此计算出在

表 1 T122 耐热钢化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of T122 heat-resistant steel /%

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	W	Nb	V	Ti	B	Cu	N	Al
ASME 标准	0.07 ~ 0.14	≤ 0.50	≤ 0.70	≤ 0.020	≤ 0.010	10.0 ~ 12.5	≤ 0.50	0.25 ~ 0.60	1.50 ~ 2.0	0.04 ~ 0.1	0.15 ~ 0.30	-	0.000 5 ~ 0.05	0.30 ~ 0.86	0.040 ~ 0.100	≤ 0.04
1 [#]	0.12	0.38	0.58	0.007	0.007	11.37	0.37	0.38	1.93	0.05	0.20	0.058	0.002 8	0.86	0.067	0.037
2 [#]	0.11	0.29	0.50	0.008	0.006	11.97	0.31	0.38	1.90	0.05	0.19	0.036	0.002 3	0.90	0.058	0.006
3 [#]	0.12	0.38	0.58	0.007	0.007	11.37	0.37	0.38	1.93	0.05	0.20	0.058	0.002 8	0.86	0.067	-
4 [#]	0.12	0.38	0.58	0.007	0.007	11.37	0.37	0.38	1.93	0.05	0.20	-	0.002 8	0.86	0.067	-

不同温度下可能出现的相和相的含量。

2 结果和分析

2.1 T122 钢热力学平衡相

经热力学计算得出编号为 1[#] ~ 4[#] 的 T122 钢中基体相、析出相与数量随温度变化的关系。表 2 为 2[#] 钢在不同温度下计算的 δ 铁素体含量、 Ac_1 值与实测值。表 3 为不同温度下 2[#] 钢中主要析出相、摩尔数及其化学成分计算值及部分温度下

表 2 2[#] T122 耐热钢在不同温度下 δ 铁素体含量计算值与实测值比较

Table 2 Comparison of calculated value and measured value of δ ferrite of 2[#] T122 heat-resistant steel

项目	温度/ $^{\circ}C$									
	820	850	900	950	1 000	1 050	1 100	1 150	1 200	
计算的 δ 相/%	83.2	65.3	31.6	16.2	15.7	18.9	25.5	35.0	47.0	
测试 δ 相(面积)/%					9.9	12.38	11.82	12.5	15.36	

注: 2[#] T122 耐热钢计算 Ac_1 值为 815 $^{\circ}C$; 实测 Ac_1 值为 820 $^{\circ}C$ 。

表3 不同温度下2[#]Ti22耐热钢中主要析出相化学成分、摩尔数计算值与实测值Table 3 Calculated value and measured value of precipitated phases, chemical compositions and mole fraction of 2[#]Ti22 heat-resistant steel at different temperature

温度 / °C	相	摩尔数	Fe	Cr	C	N	Mo	W	Ni	Mn	Nb	V	Ti
计算													
650	MX	4.26E-03	-	5.13E-04	1.23E-02	1.87E-01	-	-	-	-	1.72E-01	4.09E-01	2.19E-01
650	Laves	8.38E-03	3.17E-01	6.69E-02	0	0	2.48E-02	5.89E-01	-	7.55E-04	2.15E-03	0	0
650	M ₂₃ C ₆	2.61E-02	1.38E-01	6.33E-01	5.06E-02	0	9.63E-02	7.68E-02	3.96E-04	5.00E-03	0	3.37E-04	0
750	MX	4.42E-03	-	1.44E-03	9.76E-03	1.87E-01	-	-	-	-	1.63E-01	5.15E-01	1.24E-01
750	M ₂₃ C ₆	2.08E-02	1.78E-01	5.89E-01	4.99E-02	-	8.14E-02	9.96E-02	-	1.69E-03	-	-	-
1 050	MX	3.29E-03	-	9.60E-03	1.70E-02	1.80E-01	1.09E-04	3.48E-04	-	-	2.07E-01	3.06E-01	2.80E-01
实测 ^[7]													
650	MX	3.22E-03											
650	Laves	2.08E-02											
650	M ₂₃ C ₆	4.12E-02											

的实测值。

由计算结果可知,Ti22 钢中的主要平衡析出相为 M₂₃C₆、MX 和 Laves 相等。M₂₃C₆ 的主要元素为 Cr、Mo、Fe、W、C,MX 主要合金元素为 V、Ti、Nb、N、C,Laves 相主要合金元素为 W、Fe、Cr、Mo(见表3),计算结果与文献[4]相近。除此之外,还有 AlN、MnS 等微量杂质相。Al、Ti 与 N 等元素相结合成的复合夹杂物呈粗大的块状存在于晶界处(见图1),而且 Al 还与 Fe、C 等元素形成一个细小夹杂相存在于晶界处(见图2)。在 950~1 050 °C 时 δ 铁素体量最少,M₂₃C₆ 的开始析出温度为 940 °C,Laves 相的开始析出温度为 750 °C,MX 相在 1 250 °C 以上开始析出,这说明 MX 相是一个很稳定的高温相。此外,Ti22 耐热钢的开始熔化和熔化终止温度分别为 1 440 °C 和 1 550 °C 左右。不同温度下 1[#] 钢中基体相如表 2 所示,主要析出相、摩尔数及其化学成分如表 3 所示。由表 2 可以得出,奥氏体初始转变温度(A_{c1})约为 815 °C(按出



图2 Ti22 钢中晶界处含 Al 夹杂物相
Fig.2 Inclusion phase bearing Al at grain boundary in Ti22 steel

现 10% 奥氏体时的温度计算),与实测值 820 °C 非常接近。

2.2 Cr、Al、Ti 对 δ 铁素体和析出相的影响

计算结果得出,1[#]~4[#] 钢在奥氏体转变过程中,bcc(铁素体)最低分别约为 9%,17%,3% 和 0%,由此可以得出它们在温室时基体中的 δ 铁素体残留量也分别约为 9%,17%,3% 和 0%。比较表 1 中 1[#] 和 2[#] 钢的化学成分可以发现,2[#] 钢的 Cr 含量仅比 1[#] 钢多 0.73%,而 δ 铁素体数量增加了约 2 倍。可见,Cr 含量的少量变化对 δ 铁素体数量影响很大。与 1[#] 钢相比,3[#] 和 4[#] 钢中 Al、Ti 含量很低,因此降低 Al 含量至零将大大减少 δ 铁素体残留量,若在降低 Al 含量的同时显著降低 Ti 含量将使 δ 铁素体残留量进一步降低。

计算结果表明,Cr 含量的少量变化对析出相的数量及其析出温度影响很小,而 Al、Ti 对 MX 有一定影响。降低 Al、Ti 含量将增加 MX 的含量,但过分降低 Ti 含量将降低 MX 的初始析出温度。

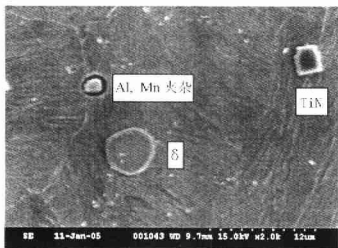


图1 Ti22 钢中 δ 铁素体及 Al 和 Ti 夹杂物(1 050 °C)
Fig.1 δ ferrite and inclusions bearing Al and Ti in Ti22 steel at 1 050 °C

对9%~12%Cr钢的进行了大量的研究后认为改善持久强度的关键是稳定原奥氏体晶界附近 $M_{23}C_6$ 和阻止形成AlN、 M_6X 及Z相^[8]。持久试验表明残留在原奥氏体晶界的 δ 铁素体会造成 $M_{23}C_6$ 的粗化,恶化高Cr铁素体耐热钢的蠕变性能^[9],同时它影响钢的热加工性能,造成穿管裂纹和内折^[10,11],因此目前正在开发的新型高Cr铁素体耐热钢如NIMS-9%Cr钢、Eurofer97等如何避免形成 δ 铁素体成为成分优化设计的一个重要内容^[12]。

C,N是最有效的奥氏体形成元素,但其含量过多损害焊接性能。Ni降低奥氏体转变温度,同时降低析出相的稳定性。Cu是T122耐热钢中抑制 δ 铁素体的重要元素,但易在铁素体中析出Cu相。目前的发展趋势是采用添加Co代替Cu来获得100%时效马氏体^[13]。对于T122耐热钢而言,要控制 δ 铁素体残留量,首先要严格控制Cr含量。

Al、Ti也是形成 δ 铁素体的元素并且在T122钢中形成AlN等杂质相(见图1和图2),因而会影响钢的持久性能,所以也应尽可能降低其含量。对于9%~12%Cr钢持久强度而言,MX是起决定作用的强化相^[9],改善它的热稳定性,防止向Z相转化,也是目前研究的热点问题。由表3中可知,

在高温时MX中Ti含量最高,这说明微量的Ti可能有助于增加T122耐热钢的热稳定性。

从上述结算结果可以看出,T122钢由于Cr含量较高,对钢中 δ 铁素体含量影响较大,因此实际生产中Cr含量应控制在10.5%~11%的范围内。降低Al、Ti含量,既可以降低夹杂物含量,又有利于提高MX析出相的强化作用。

3 结论

(1) T122耐热钢中的主要平衡析出相为 $M_{23}C_6$ 、MX和Laves相等, $\alpha \rightarrow \gamma$ 的平衡转变温度约为815℃,在950~1050℃范围内 δ 铁素体含量最少。T122钢的 $M_{23}C_6$ 的平衡开始析出温度约为940℃,Laves相的开始析出温度约为750℃,MX相在1250℃以上开始析出。

(2) Cr含量对T122钢残留 δ 铁素体影响很大,适当降低Cr含量至11%左右将显著降低 δ 铁素体含量且对析出相影响不大。

(3) 降低Al、Ti含量有助于降低 δ 铁素体量,同时增加MX析出相(NbV)(C,N)数量,有助于提高钢的热强性。

本研究课题为国家高技术发展计划(863项目)资助项目(AA2003331060)

参考文献

- 1 Fujimitsu Masuyama. History of Power Plants and Progress in Heat Resistant Steel. ISIJ International, 2001, 41(6): 612
- 2 Iseda A, Teranish H, Yoshikawa K, et al. Effects of Chemical Compositions and Heat Treatments on Creep Rupture Strength of 12 wt% Cr Heat Resistant Steels for Boiler. Tetsu-To-Hagane, 1990, 76(7): 1076
- 3 Tchizhik A A, Tchizhik T A, Tchizhik Anna A. Optimization of Heat Treatment for Steam and Gas Turbine Parts Manufactured from 9-12% Cr Steels. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 77: 226
- 4 Kaori Miyata, Fujimitsu Masuyama, et al. Microstructural Evolution of a 12Cr-2W-Cu-V-Nb Steel during Three-year Service Exposure. ISIJ International, 2000, 40(11): 1156
- 5 Andersson J-O, Thomas Helander, Lars Hdghmd, et al. Thermo-Calc & DICTRA, Computational Tools for Materials Sciences. Calphad, 2002, 26(2): 273
- 6 Homolova V, Janovec J, Kroupa A. Experimental and Thermodynamic Studies of Phase Transformations in Cr-V Low Alloy Steel. Materials Science and Engineering A, 2002, 335: 290
- 7 Liu Z D, Cheng S C, Bao H S, et al. Effect of Vanadium Concentration on Microstructure and Property of T122 Steel. Proceedings Symposium on Ultra Super Critical Steel for Fossil Power Plants 2005, Beijing, China, April 12-13, 2005, 100-110
- 8 Hiroyuki Semba, Fujio Abe. Effects of Precipitates and Their Stability on the Creep Strength of Advanced 9% Cr Heat Resistant Steel Containing High Boron. Proceedings Symposium on Ultra Super Critical Steel for Fossil Power Plants 2005, Beijing, China, April 12-13, 2005, 157-170
- 9 Kazuhiro Kimura. A Method of Long-term Creep Rupture Data Analysis for High Cr Ferritic Creep Resistant Steel. Proceedings Symposium on Ultra Super Critical Steel for Fossil Power Plants 2005, Beijing, China, April 12-13, 2005, 145-156
- 10 Seog-Hyeon Ryu, Yeon-Soo Lee, Je-Hyun Lee, et al. Effects of Alloying Elements on the Hot Workability and the Creep Rupture Strength in 12% Cr Ferritic Heat Resistant Steels. Proceedings Symposium on Ultra Super Critical Steel for Fossil Power Plants 2005, Beijing, China, April 12-13, 2005, 63-77
- 11 Carsi M, Allende R, Penalba F, et al. Simulation of Forming Behavior of Boron Modified P91 Ferritic Steel. Steel Research International, 2004, 75(1): 26
- 12 Knezevic V, Sauthoff G, Singheiser L, et al. Martensitic/Ferritic Super Heat-resistant 650℃ Steel-design and Festing of Model Alloys. ISIJ International, 2002, 12(42): 1505
- 13 Katsumi Yamada, Masaaki Igarashi, Seiichi Muneki, et al. Effect of Co Addition on Microstructure in High Cr Ferritic Steel. ISIJ International, 2003, 43(9): 1438

曹金荣(1965-),男,高级工程师,在读博士,从事高效超临界(超超临界)火电机组用关键钢铁材料方面的研究。工作单位:钢铁研究总院结构材料研究所,北京100081。

收稿日期:2005-06-08