

·试验研究·

2.25Cr-1Mo 合金钢回火脆化过时效现象的研究

周昌玉 孙 宇 张国栋

(南京工业大学机械与动力工程学院, 南京 210009)

摘 要 研究了 2.25Cr-1Mo 合金钢在回火温度下时效处理时, 发生回火脆化和回火脆化的过时效反偏聚现象。应用非平衡偏聚的动力学理论, 确定了成分(%)为 0.15C、2.32Cr、0.95Mo、0.009P 的 2.25Cr-1Mo 合金钢在 650 °C 1~40 h 回火时钢中磷的非平衡晶界偏聚规律。试验得出, 2.25Cr-1Mo 合金钢 650 °C 磷非平衡偏聚的临界时间 t_c 为 20 h, 晶界磷的原子浓度, 由初始状态的 0.016% 提高至最大值 2.79%。根据试验数据进行的动力学计算, 得出的计算曲线与试验结果吻合, 验证了非平衡晶界偏聚空位-复合体模型的扩散机制。

关键词 2.25Cr-1Mo 合金钢 回火脆化 非平衡偏聚 过时效

A Study on Temper Embrittlement Overaging Phenomenon of Alloy Steel 2.25Cr-1Mo

Zhou Changyu, Sun Yu and Zhang Guodong

(College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract The tempering embrittlement and its overaging phenomenon (counter-segregation) of alloy steel 2.25Cr-1Mo at tempering temperature have been studied. The non-equilibrium segregation law of phosphorus in alloy steel 2.25Cr-1Mo (0.15C, 2.32Cr, 0.95Mo, 0.009P) tempering at 650 °C for 1~40 h was obtained with using the kinetics theory of non-equilibrium segregation. The test results showed that critical time t_c of phosphorus non-equilibrium segregation in alloy steel 2.25Cr-1Mo at 650 °C was 20 h, at this time the atomic concentration of phosphorus at grain boundary increased to maximum value 2.79% from 0.016% at original status. According to kinetic calculation of test data, the obtained calculated curve conformed with the test results which verified the diffusion mechanism of non-equilibrium grain segregation for vacancy-complex model.

Material Index Alloy Steel 2.25Cr-1Mo, Temper Embrittlement, Non-Equilibrium Segregation, Overaging

加氢反应器长期在高温工况下运行, 其用材 2.25Cr-1Mo 合金钢发生回火脆化现象是普遍存在的。在研究 2.25Cr-1Mo 合金钢材料回火脆化现象时, 还发现其在回火脆化过程中随时间的增加, 出现了材料脆性下降的现象。如何认识这一现象并从理论上加以解释, 本实验应用磷的非平衡偏聚动力学理论, 探讨了 2.25Cr-1Mo 合金钢在回火脆化过程中出现的反偏聚现象, 即过时效现象, 根据磷的晶界偏聚动力学试验数据, 进行动力学计算, 很好地解释了材料的这一现象。并进一步验证了材料的非平衡晶界偏聚空位-复合体模型的扩散机制。

1 回火脆化现象的理论基础——晶界偏聚理论

产生回火脆性的机理长期以来一直是钢铁材料研究中的重大课题。Melean 创立了平衡晶界偏聚理论, 并在很长一段时间内构成了理解晶界脆化的基础。20 世纪 60 年代末, Aust 和 Anthony 提

出了溶质原子的非平衡晶界偏聚理论, 七八十年代以 Williams、Faulkner 和徐庭栋为代表的非平衡晶界偏聚的实验和理论研究, 极大地推动了非平衡晶界偏聚理论的发展^[1-5]。

平衡晶界偏聚现象是一种热力学平衡现象, 平衡晶界偏聚理论的计算公式为:

$$\frac{C_{gb}(t) - C_{gb0}}{C_{gb\infty} - C_{gb0}} = 1 - \exp\left(-\frac{4D_i t}{\alpha^2 d^2}\right) \cdot \left(\operatorname{erfc} \frac{2\sqrt{D_i t}}{\alpha d}\right) \quad (1)$$

式中: $C_{gb}(t)$ -杂质原子 P 在 t 时间内晶界浓度; $C_{gb\infty}$ -杂质原子 P 在达到平衡时的晶界浓度; C_{gb0} -杂质原子 P 在初始状态时的晶界浓度; D_i -杂质原子 P 的扩散系数, 是温度的函数; α -富集比, $\alpha = C_{gb\infty}/C_g$; C_g -杂质原子 P 在晶内的平均浓度; d -晶界宽度; erfc -补余误差函数(error function complement)。

根据非平衡晶界偏聚理论, 杂质原子在晶界

的非平衡偏聚过程中分为偏聚与反偏聚两个过程。非平衡晶界偏聚量的计算公式为^[2]:

当 $t \leq t_c$ 时, 杂质原子 P 在晶界上的偏聚量为:

$$C_{\phi}(t) = C_{\phi}^M(T_i) + [C_{\phi}^M(T_j) - C_{\phi}^M(T_i)] \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{4D_c t}{\alpha_j^2 d_n^2}\right) \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{2\sqrt{D_c t}}{\alpha_j d_n}\right) \right] \quad (2)$$

当 $t > t_c$ 时, 杂质原子 P 在晶界上的反偏聚量为:

$$C_{\phi}(t) = C_g + \frac{1}{2} [C_{\phi}(t_c) - C_g] \cdot \left[\operatorname{erf}\left(\frac{d_n/2}{[4D_i(t-t_c)]^{1/2}}\right) - \operatorname{erf}\left(-\frac{d_n/2}{[4D_i(t-t_c)]^{1/2}}\right) \right] \quad (3)$$

式中: $C_{\phi}(t)$ -在 t 时间内杂质原子 P 在晶界上非平衡偏聚量; $C_{\phi}^M(T_i)$ -在 T_i 时杂质原子 P 的最大晶界偏聚量; $C_{\phi}^M(T_j)$ -在 T_j 时杂质原子 P 的

晶界偏聚量; C_g -杂质原子 P 在晶内的平均浓度; D_c -杂质原子 P-空位复合体的扩散系数; d_n -杂质原子在晶界的偏聚宽度; $\alpha_j = C_{\phi}^M(T_j)/C_g(T_j)$ 。

2 2.25Cr-1Mo 合金钢回火脆化反偏聚现象的研究

应用磷非平衡偏聚的动力学理论, 确定 2.25Cr-1Mo 合金钢中杂质元素磷的非平衡晶界偏聚规律, 根据磷的晶界偏聚动力学试验数据, 进行动力学计算。求解 P 空位复合体扩散系数 D_c 和 P 的扩散系数 D_i , 并验证非平衡晶界偏聚空位-复合体模型的扩散机制。

2.1 试验中的反偏聚现象

高温淬火等温保持过程中的非平衡偏聚现象, 以及连续冷却过程中的非平衡偏聚现象, 已经在不同的合金系和不同元素的试验中被发现并引起了研究者的兴趣。本实验材料 2.25Cr-1Mo 合金钢的化学成分见表 1^[6]。

表 1 试验 2.25Cr-1Mo 合金钢的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test alloy steel 2.25Cr-1Mo /%

C	S	Si	Mn	P	Cr	Mo	As	Sb	Sn	Ni	Cu	V
0.15	0.011	0.068	0.50	0.009	2.32	0.95	0.006 8	0.003 5	0.007 9	0.19	0.012	0.007

将实验材料 2.25Cr-1Mo 合金钢加工成俄歇电子能谱试验用试样, 经 650 °C 恒温并保持不同时间, 即对 2.25Cr-1Mo 合金钢在 650 °C 下进行不同时间的回火脆化试验。将经过回火脆化试验的试样进行俄歇电子能谱试验, 由俄歇电子能谱试验结果获得在不同脆化时间下 2.25Cr-1Mo 合金钢中磷的晶界浓度(见表 2)^[6]。

从上述的试验中, 可以看出 P 的晶界偏聚出现峰值的现象以及非平衡晶界偏聚临界时间的特

表 2 2.25Cr-1Mo 合金钢 650 °C 1~40 h 时效的钢中磷的晶界浓度

Table 2 Atomic concentration of phosphorus at grain boundary in alloy steel 2.25Cr-1Mo aging at 650 °C for 1~40 h

脆化时间/h	磷在晶界的偏聚量/at %
1	0.63
5	1.27
10	1.98
15	2.39
20	2.79
25	2.69
40	2.03

征。因此, 上述试验符合非平衡晶界偏聚理论, 2.25Cr-1Mo 合金钢的回火脆化, 主要是由于在回火过程中 P 在晶界的非平衡偏聚引起的。

2.2 非平衡晶界偏聚动力学曲线的计算

由表 2 可得, 2.25Cr-1Mo 合金钢在 650 °C 下非平衡偏聚的临界时间 t_c 为 20 h, 此时在 2.25Cr-1Mo 合金钢中 P 的最大晶界浓度 $C_{\phi}^M(T_j) = 2.79\%$ 。由表 1, 初始状态时 P 的晶界浓度 $C_g = 0.0162\%$, 故 $\alpha_j = C_{\phi}^M(T_j)/C_g = 172$ 。

由文献[7,8]得到 P 空位复合体扩散系数 $D_c = 5.0 \times 10^{-5} \exp(-20885.6/T) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, P 的扩散系数 $D_i = 2.9 \times 10^{-4} \exp(-27731.5/T) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, P 原子在晶界上的偏聚宽度 $d_n = 1 \times 10^{-7} \text{ (m)}$ 。

应用非平衡晶界偏聚动力学方程(2)和(3)及文献[7,8]的参数, 计算得到的非平衡晶界偏聚动力学曲线如图 1 中计算曲线(1)所示。由此可见, 非平衡晶界偏聚动力学曲线与试验结果相差甚远。

2.3 本实验计算的非平衡晶界偏聚动力学曲线与试验结果的比较

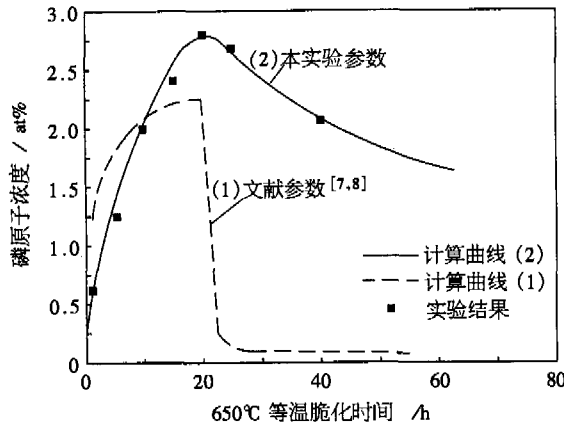


图 1 非平衡晶界偏聚动力学曲线与试验值比较:(1)文献[7,8]参数;(2)本实验参数

Fig.1 Comparison between non-equilibrium segregation kinetics curves and experiment value; curve (1)- parameters in reference [7,8]; curve (2)- parameters in this test

由于按照文献数据计算非平衡晶界偏聚动力学曲线与试验结果不一致,本文根据表 2 的试验结果,代入非平衡晶界偏聚动力学方程式(2)和(3)得到 P 空位复合体扩散系数 D_c 和 P 的扩散系数 D_i ,将扩散系数进行回归分析,修正得到新的扩散系数,结果为:

$$D_c = 1.106\ 572 \times 10^{-15} + 1.940\ 34 \times 10^{-16} \exp(8.455\ 2 \times 10^{-5} t) \quad (4)$$

$$D_i = 1.445 \times 10^{-20} + 3.208\ 5 \times 10^{-19} \exp(-6.103\ 3 \times 10^{-5} t) \quad (5)$$

应用非平衡晶界偏聚动力学方程(2)和(3), D_c 和 D_i 的表达式(4)和(5),计算 2.25Cr-1Mo 合金钢在 650 °C 下恒温时效过程中 P 的非平衡晶界偏聚动力学曲线的试验结果。本文试验结果和计算结果见图 1 的计算曲线(2)。

图 1 计算曲线(2)现象表明,非平衡晶界偏聚是一个动力学过程。在偏聚过程中,溶质原子-空位复合体向晶界的扩散占主导地位,开始时复合体浓度梯度很高,促使复合体向晶界扩散。随着恒温时间延长,复合体浓度梯度降低,P 向晶界的偏聚速率逐渐降低。而溶质原子 P 也向晶内偏聚,而且随着晶界上 P 浓度的增加,其反扩散流量越来越大,当二者的扩散流量相等时,偏聚动力学曲线上出现极值点,对应的恒温时间为 P 的非平衡晶界偏聚的临界时间($t_c = 20$ h)。在临界时间, P 原子从晶界向晶内的反扩散与复合体从晶内向晶界的扩散相平衡,此时 P 原子在晶界的浓度达

到了最大值。

在反偏聚过程中, P 原子从晶界向晶内的扩散占主导地位,而且随着恒温时效时间的增加,由于复合体浓度的下降,其扩散流量低于溶质原子的扩散流量,晶界上 P 的偏聚量逐渐降低。由于 P 原子的扩散系数低于复合体的扩散系数 D_c , P 从晶界向晶内反偏聚的速率比其在偏聚过程中的速率要慢得多^[5]。

从图 1 计算曲线(2)中可以看出,修正后计算结果的偏聚量在偏聚和反偏聚过程中与实验点一致。证实了非平衡晶界偏聚空位-复合体模型扩散机制的正确性,同时验证了非平衡晶界偏聚动力学方程,说明本实验扩散系数拟合的有效性。

3 结论

利用试验方法取得的磷的晶界偏聚量数据,对其进行非平衡晶界偏聚动力学计算,求出了 2.25Cr-1Mo 合金钢在 650 °C 恒温过程中杂质原子空位复合体扩散系数 D_c 和杂质原子扩散系数 D_i 。计算结果和试验数据证明了非平衡偏聚的复合体扩散机制,同时也为 2.25Cr-1Mo 合金钢在回火脆化过程中出现反偏聚现象提供了理论依据。

参考文献

- 1 吴平,贺信来.晶界非平衡偏聚的回顾利用与展望.金属学报,1999,35(10):1009
- 2 徐庭栋,宋中华,袁泽喜.非平衡晶界偏聚动力学模型.武汉钢铁学院学报,1991,14(3):250
- 3 宋中华,徐庭栋,袁泽喜,等.硼的晶界非平衡临界时间和临界冷却速度的确定.武汉钢铁学院学报,1991,14(3):258
- 4 谈金祝.热壁加氢反应器寿命预测技术的研究——基于晶界偏析理论 2 1/4Cr-1Mo 钢回火脆化动力学模型的建立.[博士学位论文].南京:南京工业大学,2000
- 5 李莉.钢的晶界偏聚动力学及回火脆性动力学研究.[博士学位论文].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2003
- 6 南京工业大学化工机械研究所可靠性工程研究室.加氢反应器寿命预测研究报告.南京:南京工业大学,2005:21
- 7 Faulkner R G. Impurity Diffusion Constants and Vacancy-impurity Binding Energies in Solids, Materials Science and Technology, 1985, 1 (6):442
- 8 Song S H, Xu T D. Combined Equilibrium and Non-equilibrium Segregation Mechanism of Temper Embrittlement, Journal of Material Science, 1994, 29(1):61

周昌玉(1963-),男,博士,教授,2000年南京化工大学毕业,从事化工设备的可靠性及寿命预测研究。