

T91 耐热钢析出物的热力学计算和平衡相分析

郝 珊¹ 李国忠^{1,2} 王福明¹ 李长荣¹

(1 北京科技大学冶金与生态工程学院,北京 100083; 2 江阴兴澄特种钢铁有限公司,江阴 214429)

摘 要 采用 Thermo-Calc 热力学计算软件,对 T91 耐热钢(%:0.09C、8.57Cr、0.90Mo、0.19V、0.08Nb、0.04N)600~1600℃存在的平衡相 $M_{23}C_6$ 和 MX 进行了热力学计算。结果表明,T91 钢 600~1600℃主要平衡析出相为 $M_{23}C_6$ 和 MX, $M_{23}C_6$ 开始析出温度 860℃,MX 为 1200℃。MX 相中首先析出富 Nb 碳氮化物,随后析出富 V 碳氮化物。随钢中 Nb、V、N 含量的提高,MX 的数量和平衡开始析出温度均有提高,其中 N 的影响最为显著。

关键词 T91 耐热钢 Thermo-Calc 软件 $M_{23}C_6$ MX

Thermodynamic Calculation and Analysis on Precipitated Phases in Heat-Resistant Steel T91

Hao Shan¹, Li Guozhong^{1,2}, Wang Fuming¹ and Li Changrong¹

(1 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083;
2 Jiangyin Xingcheng Iron and Steel Co Ltd, Jiangyin 214429)

Abstract The equilibrium phases $M_{23}C_6$ and MX existing in heat-resistant steel T91 (0.09C, 8.57Cr, 0.90Mo, 0.19V, 0.08Nb, 0.04N) at 600~1600℃ have been calculated by Thermo-Calc calculation software. Results show that the main equilibrium precipitated phases in steel T91 at 600~1600℃ are $M_{23}C_6$ and MX, the initial precipitation temperature for $M_{23}C_6$ is 860℃ and that for MX is 1200℃. In MX phase the rich Nb carbonitrides first precipitate then the rich V carbonitrides precipitate. With increasing Nb, V or N, the amount of MX and its equilibrium initial precipitated temperature increases, in which the effect of N is most obvious.

Material Index Heat-Resistant Steel T91, Thermo-Calc Software, $M_{23}C_6$, MX

T91 钢是在 9Cr-1Mo 钢的基础上添加 V、Nb 和 N,在保留 $M_{23}C_6$ 相强化的基础上充分发挥 MX 相的析出强化作用^[1]而发展起来的一种钢种。其中 $M_{23}C_6$ 的析出强化,特别是弥散分布的复合碳氮化物 MX 相的析出强化,是 T91 钢具有较高长期蠕变断裂强度的主要强化机制^[2]。本工作采用 Thermo-Calc 热力学计算软件相关数据库以及热力学模型,对铁素体耐热钢 T91 中平衡相 MX 和 $M_{23}C_6$ 进行热力学计算。

1 热力学计算

1.1 热力学模型

采用 Hillert 和 Staffansson 提出的双亚点阵模型 (A,B)a(C,D)c 来描述 9Cr-1Mo-V-Nb-C-N 体系的单相吉布斯自由能。其中 A、B 为替代原子,共同占据一个亚点阵,C、D 为间隙原子,占据另一个亚点阵,a 和 c 表示各亚点阵中的位置数^[3]。9Cr-1Mo-V-Nb-C-N 合金体系在本试验温度范围内可能存在的相包括: δ 或 F (body centered cubic, bcc)、A (face centered cubic, fcc)、MX、 $M_{23}C_6$ 、AlN 和 MnS 等^[4,5]。

在 9Cr-1Mo-V-Nb-C-N 体系中,体心立方 bcc 和

面心立方 fcc 相的吉布斯自由能由金属和间隙原子两个亚点阵模型来描述,其中,bcc 和 fcc 的分子表达式为 (Fe,Cr,Mo,V,Nb)a(C,N,Va)c,其中 Va 为亚点阵中的空位,单位摩尔自由能为:

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

其中, $i = \text{Fe, Cr, Mo, V, Nb}; i \neq j, i \neq k, j \neq k$ (1)

式中: R - 常数; T - 计算时所选温度; y - 代表亚点阵中组元 i 的晶格点分数; a 、 c - 表示每个亚点阵中晶格点数。对于面心立方 (fcc) 结构, $a = c = 1$;对于体心立方 (bcc) 结构, $a = 1, c = 3$ 。同一亚点阵中,组元用逗号分开,不同的亚点阵组元用冒号分开。 $G_{i;Va}^0$ 是纯组元 i 在假定无磁状态下的吉布斯自由能; $G_{i;c}^0$ 是假定无磁状态下所有的间隙位置由 C 原子占据时的吉布斯自由能。 G 值与参考状态有关,参考状态是温度为 298.15 K,压力为 10^5 Pa 时的标准状态。 L 是根据 Redlich-Kister 浓度相关多项式得到的相互

作用参数,计算时直接调用软件数据库中的现有数据。 G_{mag} 是吉布斯自由能受磁性有序化影响的部分,在本试验计算中取0值。

9Cr-1Mo-V-Nb-C-N 体系析出相中,由于奥氏体(fcc)和碳氮化物(MX)沉淀中的元素,占据相同的晶格,故它们具有相同的吉布斯自由能表达式,计算平衡时可用溶解度间隙(miscibility gap)来表示^[6]。

T91 钢中相平衡的条件为,同一温度下,同一组元在任意相中的化学势(μ)相同,即:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots = \mu_i^n \quad (2)$$

$$\text{合金组元的化学势表达式为: } \mu_i^n = \frac{\partial G_i}{\partial X_i} \quad (3)$$

式中: μ_i^n -组元*i*在*n*相中的化学势; X_i -为组元*i*在*n*相中的物质的量。

1.2 热力学计算数据

试验钢为兴澄特钢生产的 T91 钢(表 1)。将表 1 各成分和温度参数(400 ~ 1 600 °C)作为 Thermo-Calc 软件热力学计算的输入条件,计算不同温度 T91 钢化学成分、平衡组织和温度参数之间的定量关系。

表 1 试验 T91 钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of test steel T91 /%

项目	C	Cr	Mo	V	Nb	N	Mn	Al	S
ASME 标准	0.08 ~ 0.12	8.00 ~ 9.50	0.85 ~ 1.05	0.18 ~ 0.25	0.06 ~ 0.10	0.03 ~ 0.07	0.30 ~ 0.60	≤0.02	≤0.010
T91 成品	0.09	8.57	0.90	0.19	0.08	0.04	0.37	0.01	0.006

2 结果分析和讨论

2.1 T91 钢热力学平衡相与温度的关系

在耐热合金钢中碳化物的类型、形态、数量、大小和分布对钢材的使用性能有着很重要的影响^[7]。根据图 1(a,b)的计算结果可知,T91 钢碳化物以 $M_{23}C_6$ 型碳化物为主,MX 相相对较少。在 500 ~ 800 °C,随着温度的变化,钢中铁素体相、 $M_{23}C_6$ 型碳化物以及 MX 相的数量无显著变化,且未见奥氏体相存在;当温度达到约 840 °C 时,铁素体相以及 $M_{23}C_6$ 型碳化物的数量开始急剧减少,同时奥氏体相数量快速增加;当温度约为 860 °C 时, $M_{23}C_6$ 相基本溶于奥氏体中,此时存在的平衡相为绝大部分的奥氏体相和少量的 MX 型碳氮化物;随着温度的进一步提高,MX 相进一步减少,到温度约为 1 200 °C 时,

MX 相也全部溶于奥氏体中,此时奥氏体的数量约为 100%。

2.2 T91 钢热力学平衡相与合金元素的关系

热力学计算可得,T91 钢中主要平衡析出相为 $M_{23}C_6$ 、MX、MnS 和 AlN 相等; $M_{23}C_6$ 相的主要组成元素为 Cr、Mo、Fe、C;MX 相的主要组成元素为 Nb、V、C、N。此计算结果与文献[5~8]相近。

在 T91 耐热钢中,固溶强化为该钢提供了基体固有的蠕变断裂强度,而 $M_{23}C_6$ 相的析出强化特别是弥散分布的 MX 型复合(Nb,V)(C,N)碳氮化物的析出强化,是 T91 钢具有较高长期蠕变断裂强度的最主要强化机制。为进一步探讨 MX 型碳氮化物中合金元素的析出行为以及 MX 型碳氮化物的数量随合金元素的变化趋势,分别计算得到图 2、图 3。

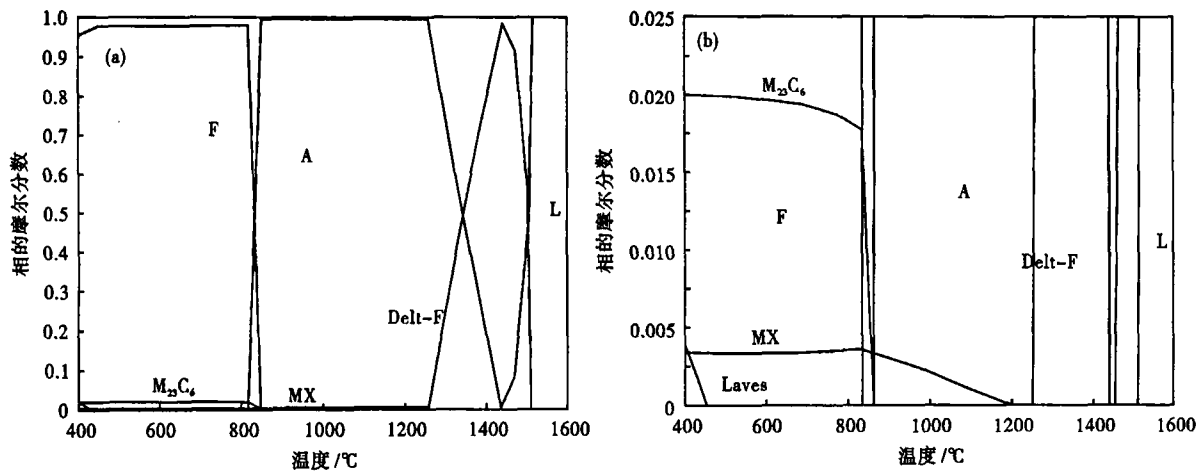


图 1 T91 钢中平衡相与温度的关系
Fig.1 Relation between temperature and equilibrium phases in steel T91

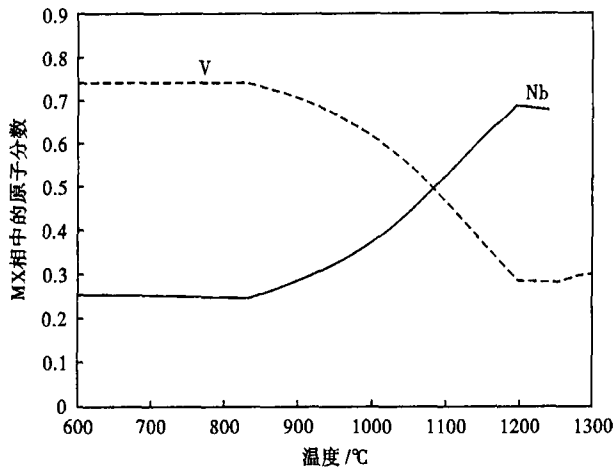


图2 温度对 T91 钢 MX 碳氮化物中 Nb 和 V 原子分数的影响
Fig.2 Effect of temperature on atomic fraction of Nb and V in MX carbonitrides of steel T91

从图 2 中可知,随着温度的降低,在奥氏体中首先析出富 Nb 的 MX 碳氮化物,其析出温度约为 1 200 °C,之后随着温度的不断降低,从奥氏体中析出的 MX 相中,元素 Nb 的含量逐渐减少,元素 V 的含量不断增加。当温度达到 820 °C 左右时,析出的 MX 相中 V 的含量大大超过该相中 Nb 的含量,此后 Nb、V 以 Nb : V = 1 : 3 的比例析出。

图 3 为其它元素含量一定时, MX 相的数量与其主要组成元素 (Nb、V、N、C) 含量变化的关系图。从图 3 可见,当元素的含量在 ASME 标准范围内变化时, N 含量的变化对 MX 相平衡析出的影响最为显著, Nb、V 含量的变化对 MX 相有一定的影响,而 C 含量的变化对 MX 相的影响甚微。从图 3 (c) 可以

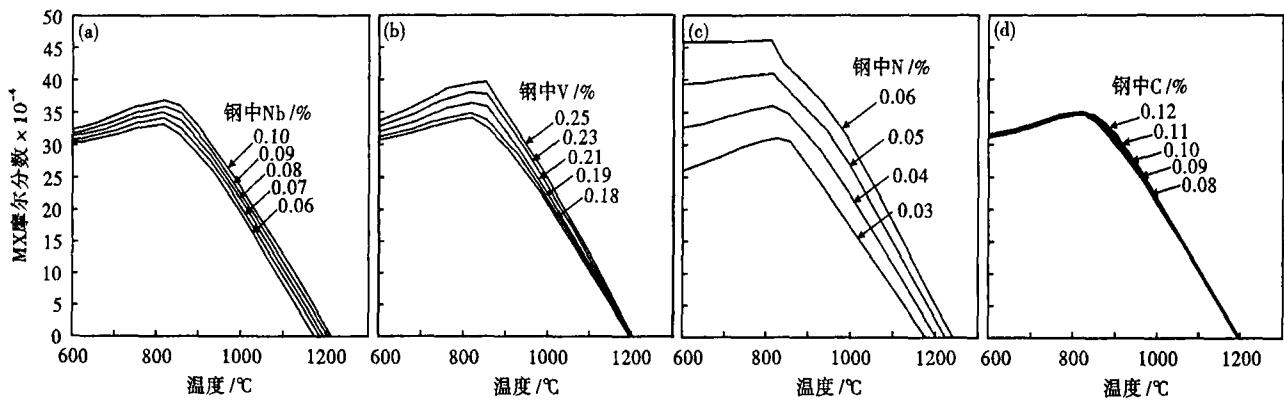


图 3 T91 钢中铌(a)、钒(b)、氮(c)、碳(d)含量对 MX 型碳氮化物平衡析出摩尔分数的影响

Fig.3 Effect of niobium (a), vanadium (b), nitrogen (c) and carbon (d) content in steel T91 on mole fraction of equilibrium precipitated MX carbonitrides

看出, N 含量在 $(300 \sim 600) \times 10^{-6}$ 范围内时, N 每增加 100×10^{-6} , MX 相的析出温度平均升高约 25 °C, MX 析出相的数量增加约 20%。Nb、V 含量的变化对 MX 相平衡析出的影响和 N 相同,但幅度较 N 小得多。

3 结论

(1) 在 600 ~ 1 600 °C 时, T91 耐热钢主要平衡析出相为 $M_{23}C_6$ 和 MX, 其中 $M_{23}C_6$ 的平衡开始析出温度为 860 °C, MX 的平衡开始析出温度为 1 200 °C。

(2) T91 钢从高温冷却时, 奥氏体中首先析出富 Nb 的碳氮化物, 之后随着温度的降低, 析出富 V 的碳氮化物。

(3) 其它条件一定时, 钢中 Nb、V、N 含量的变化对 MX 相的平衡析出有明显的影 响。提高钢中 Nb、V、N 含量皆可提高 MX 的数量以及平衡开始析出温度, 其中 N 元素的影响最为显著。

国家自然科学基金(50574010)和教育部博士点基

金(20060008015)资助项目

参考文献

- 宛 农, 张家福, 谢锡善, 等. Mod 9Cr-1Mo 耐热钢析出相的热力学计算及应用. 特殊钢, 1999, 20(2): 20
- 赵钦新, 朱丽慧, 顾海澄, 等. 10Cr9Mo1VNbN 耐热钢的强化机理研究. 动力工程, 1999, 19: 105
- Hillert M, Stanfansson L I. The Regular Solution Model for Stoichiometric Phases and Ionic Melts. Acta Chemica Scandinavica, 1970, 24: 3618
- John Hald. Metallurgy and Creep Properties of New 9% ~ 12% Cr Steels. Steel Research, 1996, 9: 369
- 冶金部钢铁研究总院. 钢和铁、镍基合金的物理化学相分析. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- Liu Z K. Thermodynamic Calculations of Carbonitrides in Microalloyed Steel. Scripta Materialia, 2004, 50: 601
- 朱日彰. 耐热钢和高温合金. 北京: 化学工业出版社, 1996
- 孙 智, 董小文, 张绪平, 等. 奥氏体化温度对 9Cr-1Mo-V-Nb 钢组织与性能的影响. 金属热处理, 2001, 26(8): 12

郝 珊(1983-), 女, 硕士生, 2005 年山东建筑大学毕业, 研究方向: 耐热钢的热处理与热力学计算。

收稿日期: 2007-11-09