

## Nb 对铸态 HP40 合金抗氧化及高温强度的影响

杨亮<sup>1</sup> 张金龙<sup>1,2</sup> 赵团<sup>1</sup> 武文霞<sup>3</sup> 高占勇<sup>1</sup>

(1 内蒙古科技大学材料与冶金学院, 包头 014010; 2 包钢机械综合公司, 包头 014010;

3 内蒙古乌兰察布职业学院, 乌兰察布 012000)

**摘要** 通过 Gleeble-1500 热模拟机研究了 Nb 含量对 10 kg 真空感应炉熔炼的铸态 HP40 合金(0.40C、25Cr、35Ni、0.15Mo、0.05Ti、0.4~2.1Nb) 1150℃ 抗氧化性和抗拉强度的影响。结果表明, 0.8% Nb 时, HP40 合金具有最佳的综合高温性能: 在 1150℃ 合金氧化增重最低, 为 0.766 g/(m<sup>2</sup>·h), 抗拉强度最高, 为 52 MPa。

**关键词** Nb HP40 合金 抗氧化性 高温强度

## Effect of Nb on Oxidation Resistance and High Temperature Tensile Strength of As-cast Alloy HP40

Yang Liang<sup>1</sup>, Zhang Jinlong<sup>1,2</sup>, Zhao Tuan<sup>1</sup>, Wu Wenxia<sup>3</sup> and Gao Zhanyong<sup>1</sup>

(1 Material and Metallurgy School, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010;

2 General Machinery Company, Baogang Group, Baotou 014010;

3 Inner Mongolia Wulanchabu Vocational College, Wulanchabu 012000)

**Abstract** Effect of Nb content on oxidation resistance and tensile strength at 1150℃ of as-cast alloy HP40 (0.40C, 25Cr, 35Ni, 0.15Mo, 0.05Ti, 0.4~2.1Nb) melted by a 10 kg vacuum induction furnace has been studied by Gleeble-1500 thermal simulation machine. Results show that the HP40 alloy contained 0.8% Nb has excellent comprehensive high temperature properties that is at 1150℃, the oxidation weight gain-0.766 g/(m<sup>2</sup>·h) is lowest and the tensile strength (52 MPa) is highest.

**Material Index** Nb, Alloy HP40, Oxidation Resistance, High Temperature Strength

HP40 合金<sup>[1]</sup>具有良好的高温蠕变特性, 在富氧、富碳条件下具有耐高温和耐腐蚀性能。铌的二次碳化物是高温合金中重要的沉淀相之一, 其数量、形貌、尺寸、分布和稳定性与合金的高温强度和抗氧化性密切相关<sup>[2,3]</sup>。

### 1 实验用料及方法

HP40 合金化学成分见表 1。本实验采用 10 kg 真空感应炉熔炼合金, 浇铸成 Φ70 mm × 160 mm 铸锭, 全部试样均取至铸锭心部, 抗氧化实验试样尺寸为 Φ15 mm × 30 mm, 由线切割加工而成。试样的热处理工艺为: 1100℃ 保温 5 h 后水淬, 然后在 1050℃ 时效 120 h。氧化实验按 GB/T13303-1991 钢的抗氧化性能测定方法进行, 在箱式电阻炉中进行氧化增重实验, 氧化温度 1150℃, 氧化累积时间 200 h, 每 25 h 降至室温, 在误差为 0.1 mg 的光电分析天平上进行称量。

试样腐蚀剂的配制为 1 g 苦味酸: 5 mL HCl: 100 mL 乙醇, 采用蔡司 Axiovert 25 型金相显微镜和

表 1 实验 HP40 合金的化学成分/%

Table 1 Chemical composition of test HP40 alloys /%

| 炉次 | C    | Cr | Ni | Si   | Mn  | Nb  | Ti   | Mo   |
|----|------|----|----|------|-----|-----|------|------|
| A  | 0.40 | 25 | 35 | ≤1.5 | 0.6 | 0.4 | 0.05 | 0.15 |
| B  | 0.40 | 25 | 35 | ≤1.5 | 0.6 | 0.8 | 0.05 | 0.15 |
| C  | 0.40 | 25 | 35 | ≤1.5 | 0.6 | 1.2 | 0.05 | 0.15 |
| D  | 0.40 | 25 | 35 | ≤1.5 | 0.6 | 1.6 | 0.05 | 0.15 |
| E  | 0.40 | 25 | 35 | ≤1.5 | 0.6 | 2.1 | 0.05 | 0.15 |

QUANTA 400 环境扫描电子显微镜进行组织分析。

按照 GB/T4338-2006, 在 Gleeble-1500 热模拟机上进行高温拉伸实验, 拉伸温度 1150℃, 升温速度 5℃/s, 拉伸前保温 10 min, 拉伸速率 0.02/min。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 含铌 HP40 合金的显微组织

图 1 分别为含铌 0.8% 和 2.1% HP40 合金典型的具有共晶特征的铸态显微组织。铸锭在缓慢冷却时, 室温微观组织应该是奥氏体 + 共晶体(γ + NbC + M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>), 但在铸造过程中由于铸锭冷却速度较快, 凝固为一不平衡过程, 使得先结晶的 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 型

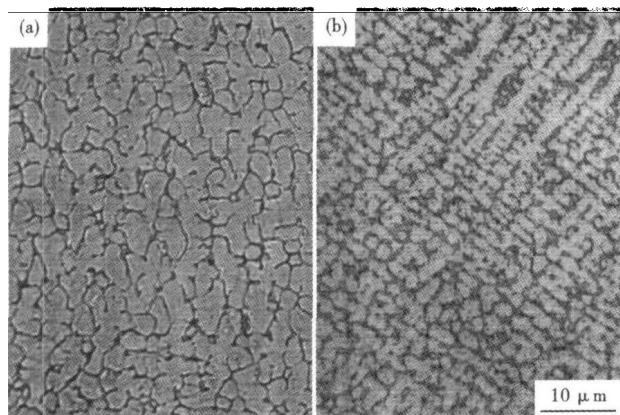


图1 HP40合金铸态组织形貌:(a)0.8% Nb;(b)2.1% Nb  
Fig.1 Morphology of structure of as-cast alloy HP40: (a) 0.8% Nb; (b) 2.1% Nb

碳化物来不及转化成 $M_{23}C_6$ 型碳化物,在室温下铸态组织可能是过饱和的奥氏体+共晶体( $\gamma + NbC + M_{23}C_6 + M_7C_3$ ),其中灰色部分为奥氏体基体,黑色部分为共晶碳化物 $M_{23}C_6$ 、 $M_7C_3$ 和 $NbC$ <sup>[4]</sup>。由于铌具有细化晶粒的作用,所以HP40合金随着铌含量的提高,晶粒组织逐渐细化。

在高倍下观察,0.8% Nb合金的共晶碳化物以骨架状为主,2.1% Nb合金共晶碳化物为块状析出,并且晶内也出现少量颗粒状碳化物。

图2为合金在1050℃时效120h后的显微组织,晶内及晶界附近的颗粒状、短棒状及块状物质,是由过饱和的奥氏体基体中时效析出的二次碳化物,同时 $M_7C_3$ 型共晶碳化物向更加稳定的 $M_{23}C_6$ 型共晶碳化物转变。图2(a)是含铌0.8%合金时效后显微组织,骨架状共晶碳化物明显退化,晶界附近和晶内有大量二次碳化物析出。含铌2.1%合金时效后如图2(b),晶界上的共晶碳化物有聚集长大的趋势,晶界上及晶界附近有大量的二次碳化物析出。

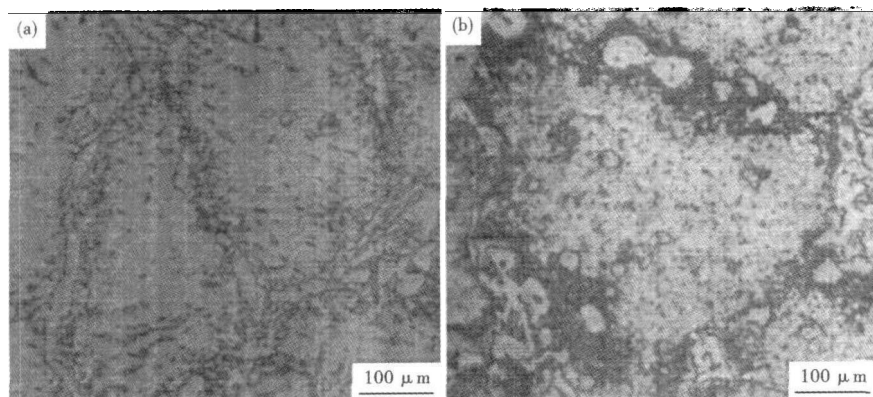


图2 HP40合金1050℃120h时效组织:(a)0.8% Nb;(b)2.1% Nb  
Fig.2 Structure of alloy HP40 aged at 1050℃ for 120 h: (a) 0.8% Nb; (b) 2.1% Nb

在高温下,晶界作为合金的薄弱环节,对合金的高温力学性能和抗氧化性能将会产生显著的影响。所以,HP40合金选择适当的铌含量,以得到合适的晶粒尺寸和碳化物类型、形貌,对HP40合金综合性能的提高是至关重要的。

## 2.2 铌含量对HP40合金抗氧化能力的影响

1150℃、200h氧化后不同铌含量HP40合金的氧化增重速率如图3(a)所示,可以看出,当合金含铌0.8%时,抗氧化性能最好,氧化增重 $0.766 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ ,属于抗氧化级。随着铌含量的增加,抗氧化性能开始恶化。含铌0.8%的合金氧化过程符合抛物线规则(图3b),氧化初期氧化增重较大,之后趋于稳定,而且氧化膜致密、均匀,脱落较少。虽然含0.4% Nb的合金也属于抗氧化级,但高温抗氧化性能略低于含铌0.8%的合金。具有较高铌含量的合金氧化膜呈鳞片状,脱落严重,氧化动力学曲线呈直线,表明该材料持续氧化。

随Nb含量的提高,晶粒细化(图1),晶界体积分数增加,但晶界处聚集长大的块状碳化物为NbC和铬碳化物,严重恶化了晶界(图2b),在高温和应力的长时间作用下,由于NbC与基体热膨胀系数的差异,导致它们之间在晶界处产生裂纹,降低了氧化膜和基体的粘附性,氧化膜的完整性被破坏。同时铌的高温氧化特征是氧穿过氧化膜向内扩散,虽然在氧化初期能够生成 $Nb_2O_5$ 保护层,但随着氧化皮的生长,在氧化膜与金属界面产生的应力导致氧化膜破裂,为氧向内扩散提供了有利的通道,发生内氧化,试样表现为持续氧化<sup>[5]</sup>,如图3(b)中的Nb含量为1.6%、2.1%的曲线。

## 2.3 Nb含量对HP40合金高温力学性能的影响

图3(c)中显示出0.8% Nb含量的合金具有最好的高温力学性能,随着铌含量的进一步增加,高温力学性能开始下降。

由EDS分析表明,晶界上黑色物质为富铬相( $M_{23}C_6$ 或 $M_7C_3$ ),白色物质为富铌相(NbC)。Nb以碳化物的形式在晶界处偏聚,将富铬相分割打断,防止高温下的脆性相 $M_{23}C_6$ 形成网状,显著提高了晶界强度。HP40合金在服役过程中,骨架状的碳化物会发生退化,大量弥散分布的颗粒状、块状、针状碳化物在晶内和晶

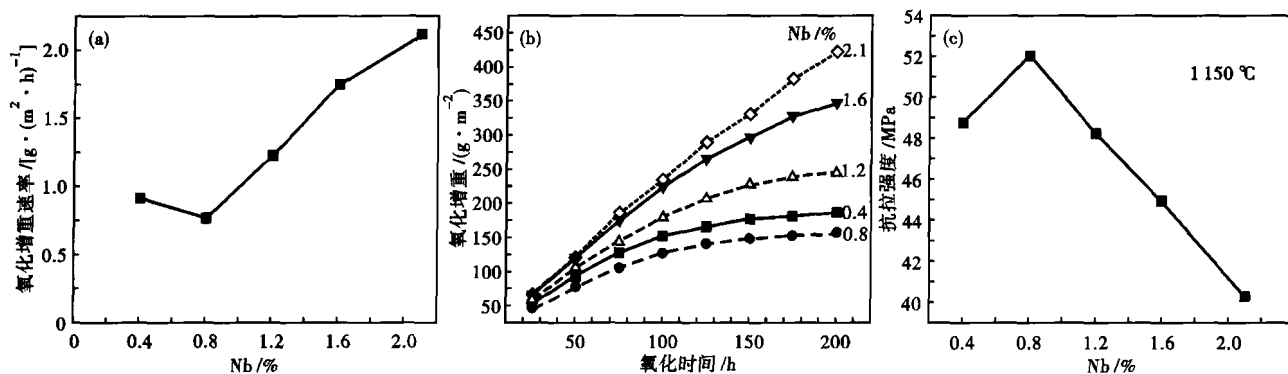


图 3 Nb 含量对 HP40 合金 1150 °C 氧化速率(a), 氧化增重曲线(b) 和高温抗拉强度(c) 的影响

Fig. 3 Effect of Nb content on oxidation rate (a), oxidation gain curves (b) and high temperature tensile strength of alloy HP40 at 1150 °C

界上析出(图 2a)。大量研究表明,微观组织(形貌、大小、分布)的这一变化,对 HP40 合金在苛刻的服役条件下是非常重要的<sup>[6]</sup>。在铸造过程中,由于较快的冷却速度,大量的 C 原子固溶在奥氏体基体中,在服役或长时高温时效过程中,C 原子从基体中析出并与 Cr、Nb 形成稳定的  $M_{23}C_6$  型和 NbC 二次碳化物,同时  $M_7C_3$  型碳化物逐渐向  $M_{23}C_6$  型转变。其中铌作为主要的强化元素,在晶内和晶界处的弥散析出,决定了 HP40 合金的高温力学性能<sup>[4]</sup>。

随着 Nb 含量的增加,  $M_{23}C_6$  型碳化物在晶界处聚集长大成块状(图 2b), 大块碳化物恶化了晶界, 降低了晶界强度。而且生成的较大块状碳化铌在应力作用下容易破裂, 这些因素都对合金的高温力学性能以及高温抗氧化性能不利<sup>[7]</sup>。而且当铌含量较高时, 共晶碳化物 NbC 经长期服役后趋向于形成 Ni-Nb 硅化物, 这种硅化物与  $M_{23}C_6$  型碳化物相比, 尺寸小而圆, 但远大于共晶碳化物 NbC。这种 Ni-Nb 硅化物称为 G 相 ( $Ni_{16}Nb_6Si_7$ ) 或  $\eta$  相 ( $Nb_3Ni_2Si$ )

组织, 这是抗氧化性能和高温力学性能下降的主要原因之一<sup>[4,8]</sup>。在合金结晶时, Nb 减小了 Ti、Mo 在枝晶内的偏聚程度, 进一步提高 MC 相分布的均匀性以及晶粒度的均匀性。适度的铌含量促进了小颗粒 Laves 相弥散析出, “钉扎”住晶界, 此时晶界晶内强度可能达到了较好的配合, 合金表现出较好的高温力学性能。进一步提高 Nb 含量, 晶界大块状、薄片状和密集分布的小颗粒 Laves 相大量析出, 使合金性能恶化<sup>[9]</sup>。

### 3 结论

(1) 含铌 0.8% 左右的 HP40 合金具有最佳的综合性能, 在 1150 °C 属抗氧化级, 氧化增重 0.766  $g/(m^2 \cdot h)$ , 抗拉强度 51.99 MPa。

(2) 铌能显著影响 HP40 合金的组织 and 热强性, 具有适量铌含量的 HP40 合金, 时效过程中在晶内及晶界处大量弥散析出二次强化相 NbC 及 Laves 相, 强化了晶界, 提高了高温力学性能。

### 参考文献

- 1 美国金属学会. 性能与选择: 不锈钢、工具材料及特殊用途金属. 材料-金属手册(第九版). 北京: 机械工业出版社, 1991: 300
- 2 Wu X Q, Jing H M, Zheng Y G. The Eutectic Carbides and Creep Rupture Strength of 25Cr20Ni Heat-resistant Steel Tubes Centrifugally Cast with Different Solidification Conditions. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 293(1-2): 252
- 3 王海瑛. 含铌高温材料的研究进展. *钢铁研究*, 2005, 4(1): 54
- 4 Shi S, Lippold J C. Microstructure Evolution during Service Exposure of Two Cast, Heat-resisting Stainless Steels-HP-Nb Modified and 20-32Nb. *Materials Characterization*, 2008, 59(8): 1029
- 5 徐自立, 刘绍岩. HP-Nb、HP-NbW 与 HK-40 合金抗氧化性能的比较. *化工机械*, 1994, 21(1): 16
- 6 Nunes F C, De Almeida L H, Dille J. Microstructural Changes Caused by Yttrium Addition to NbTi-modified Centrifugally Cast Hp-type Stainless Steels. *Materials Characterization*, 2007, 58(2): 132
- 7 陈和兴, 金展鹏. 含 N、Nb、RE 耐热钢的力学性能和高温特性. *中国有色金属学报*, 1999, 9(1): 25
- 8 Powell D J, Pilkington R, Miller D A. The Precipitation Characteristics of 20% Cr25% Ni-Nb Stabilized Stainless Steel. *Acta Metallurgica*, 1988, 36(3): 713
- 9 Ribeiro A F, De Almeida L H, Dos Santos D S. Microstructural Modifications Induced by Hydrogen in a Heat Resistant Steel Type HP-45 with Nb and Ti Additions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, 356-5-357(11): 693

杨亮(1979-), 男, 助理工程师, 内蒙古科技大学毕业, 微合金钢和高温合金研究。

收稿日期: 2009-05-21