

620 °C长期时效对新型铁素体耐热钢 1Cr11Co3W3MoVNbNB 组织和力学性能的影响

刘新权^{1,2} 杨 钢² 吴兴惠¹ 项金钟¹ 杨沐鑫²

(1 云南大学物理科学技术学院,昆明 650091; 2 钢铁研究总院结构材料研究所,北京 100081)

摘 要 采用X射线衍射、光学显微镜、扫描电镜和透射电镜研究了620 °C长期时效对1 100 °C油淬+720 °C高温回火的新型铁素体耐热钢 1Cr11Co3W3MoVNbNB (%: 0.10C、11.08Cr、3.20Co、2.54W、0.52Ni、0.15Mo、0.09Nb、0.021N、0.014B)的显微组织和力学性能的影响。结果表明,620 °C 2 000 h时效下,时效时间对室温及620 °C力学性能影响不大,时效过程中主要有 $M_{23}C_6$ 、Nb(CN)和 M_3B_2 三类析出相,板条亚结构没有明显的变化,显微组织稳定;固溶的Mo、W、V主要在时效过程中“脱溶”进入析出相,Nb、B主要在高温回火以及时效初期“脱溶”。

关键词 铁素体耐热钢 长期时效 组织 力学性能

Effect of Long-Term Aging at 620 °C on Structure and Mechanical Properties of a New Ferrite Heat Resistant Steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB

Liu Xinquan^{1,2}, Yang Gang², Wu xinghui¹, Xiang Jinzhong¹ and Yang Muxin²

(1 School of Physical Science and Technology, Yunnan University, Kunming 650091;
2 Institute for Structural Materials, Central Iron and Steel Institute, Beijing 100081)

Abstract The effect of long-term aging at 620 °C on structure and mechanical properties of a new ferrite heat resistant steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB (%: 0.10C, 11.08Cr, 3.20Co, 2.54W, 0.52Ni, 0.15Mo, 0.09Nb, 0.21N, 0.014B) oil-quenched at 1100 °C + high temperature tempered at 720 °C has been studied by using X-ray diffraction method, optical, scanning electron and transmission electron microscope. Results show that with aging at 620 °C for 2 000 h, the aging time isn't obvious effect on the mechanical properties of the steel at ambient and at 620 °C; during aging the main precipitated phases are $M_{23}C_6$, Nb(CN) and M_3B_2 , and the structure of steel is stable and the lath sub-structure has not changed obviously; The elements Mo, W and V in solid solution mainly precipitate into precipitated phase in aging process and the elements Nb and B mainly precipitate in high temperature tempering and in initial period of aging.

Material Index Ferrite-Heat-Resistant Steel, Long-Term-Aging, Structure, Mechanical Property

我国的超临界及超超临界机组蒸汽轮机基本上是引进国外的技术^[1]。本文研究了自主研发的用于新一代超超临界机组的新型铁素体叶片钢,1Cr11Co3W3MoVNbNB钢在620 °C长期时效过程中的显微组织和力学性能的演变规律。

1 试样制备与实验方法

试验用钢为1Cr11Co3W3MoVNbNB铁素体耐热钢,用25 kg真空感应炉冶炼而成。化学成分为(%): 0.10C、11.08Cr、0.56Mn、0.52Ni、2.54W、3.20Co、0.16V、0.086Nb、0.15Mo、0.032Si、0.021N、0.014B、0.011S、0.012P。

试样锻造后轧制成20 mm棒材,从棒材上截取拉伸、冲击和相分析试样。冲击试样为标准夏比V型冲击试样,室温和高温拉伸试样为Φ5 mm标准试

样,相分析试样为Φ10 mm长65~70 mm的圆柱型试棒。试样经1 100 °C 1 h的油淬,并及时进行720 °C 2 h空冷的高温回火,然后在620 °C分别进行100~2 000 h时效。对淬火回火态(以下写作原始态)和100、2 000 h时效态试样进行化学相分析,电解液采用3% HCl+5%甘油+1%柠檬酸甲醇溶液,电流密度为 $i=0.05$ A/cm²,总电流为 $i=0.7$ A,电解温度为-5~-10 °C,定量提取析出相,待析出物收集洗涤后,进行X射线衍射定性及化学定量分析。

2 试验结果与分析

2.1 620 °C长期时效对力学性能的影响

由图1(a,b)可见,在时效开始100 h过程中,室温强度略有上升,室温塑性和韧性有所下降,继续

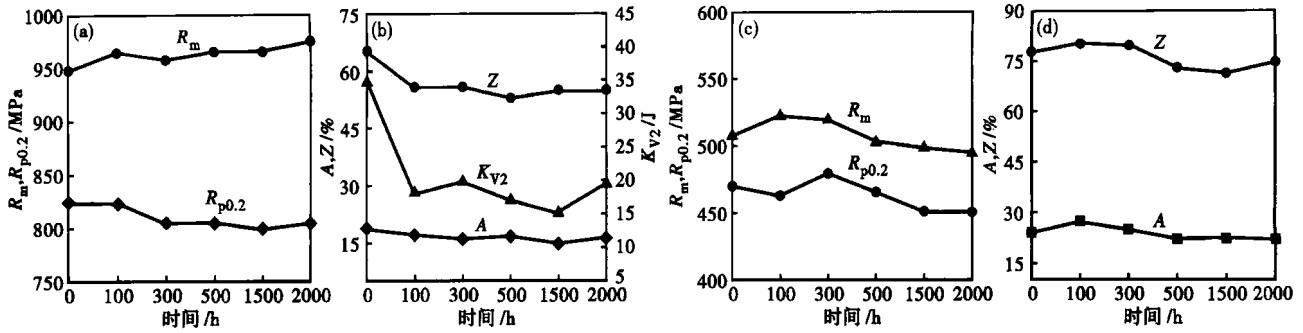


图 1 试验钢 1Cr11Co3W3MoVNbNB 在室温(a,b)和 620 °C(c,d)的力学性能
Fig. 1 Mechanical properties of test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB at ambient (a, b) and 620 °C (c, d)

延长时效时间至 2 000 h, 强度、塑性、韧性变化很小, 性能较稳定。由图 1 (c, d) 可见, 在时效开始 100 h 过程中, 620 °C 的高温拉伸强度和塑性都略有上升, 时效时间的延长至 2 000 h, 强度和塑性变化很小。因此, 620 °C 时效 2 000 h 的过程中, 试验钢的室温及 620 °C 高温力学性能都比较稳定。

从图 2 (a) 可见, 试验钢原始态显微组织为典型的回火板条马氏体, 由图 2 (b, c) 可知, 在 620 °C

100 ~ 2 000 h 时效过程中, 板条结构没有明显的变化, 显微组织比较稳定。

由图 2 (d, e, f) 可见, 试验钢原始态的晶内和晶界都分布着少量的碳化物; 试验钢经过 100 h 时效处理后, 晶内弥散的析出物明显增加, 晶界的析出物也有所增加; 大量弥散分布的碳化物析出将延缓蠕变变形过程中的回复, 提高蠕变断裂强度, 但碳化物析出的增加会使材料的韧性降低^[2,3]。这与时效

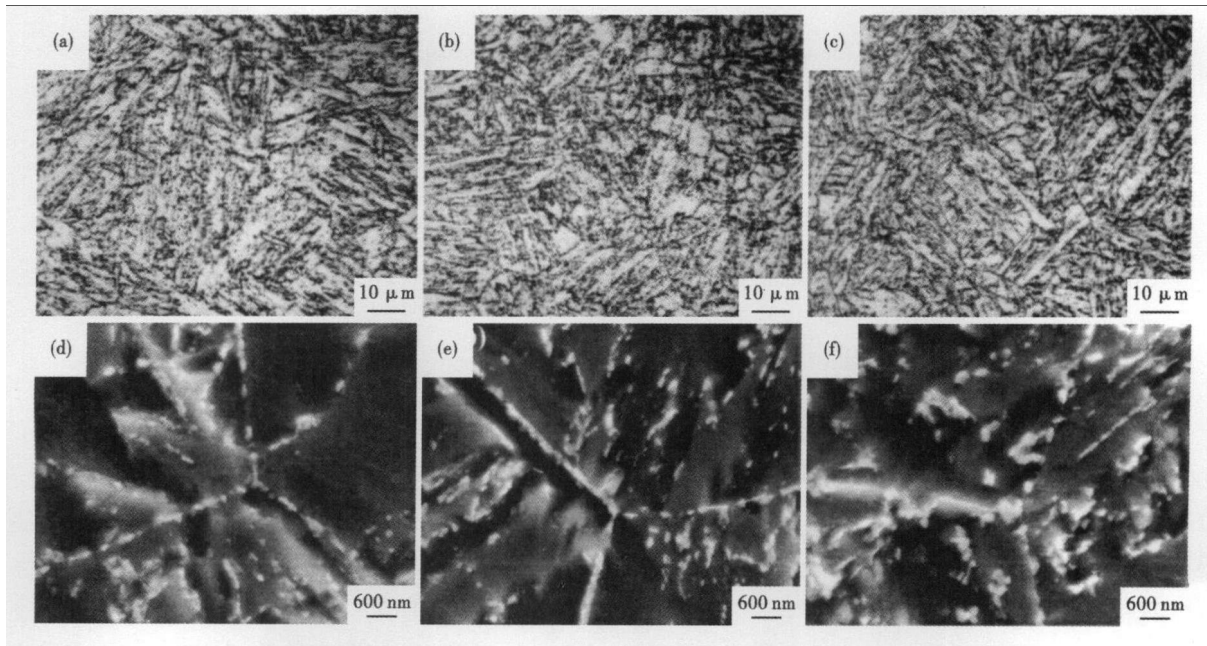


图 2 试验钢 1Cr11Co3W3MoVNbNB 的组织形貌: (a, d) 时效前; (b, e) 620 °C 100 h 时效; (c, f) 620 °C 2 000 h 时效; (a, b, c) 光学, (d, e, f) SEM

Fig. 2 Morphology of structure of test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB: (a, d) before aging; (b, e) aging at 620 °C for 100 h; (c, f) aging at 620 °C for 2 000 h; (a, b, c) optical, (d, e, f) SEM

100 h 后, 强度上升, 塑性与韧性下降是一致的。随着时效时间的延长到 2 000 h, 晶内、晶界析出物变化较小, 因此, 620 °C 高温和室温力学性能变化也不大。

2.2 620 °C 长期时效对微观结构的影响

由图 3 可见, 620 °C 时效初期, 试验钢的主要析

出物为 $M_{23}C_6$ (M 以 Cr 为主)、Nb(CN) 和 M_3B_2 相, 时效 2 000 h 后, 主要析出物相同, 未检测到其它相, 可能数量太少、尺寸太小的缘故。 M_3B_2 相为高温析出相^[4], 常见于高温合金中, 在 12% Cr 型耐热钢中还未见报道, 其析出原因还需进一步研究。

由图 4 可见, 试验钢原始态的晶内分布着少量

纳米级球状第二相(图4a),能谱分析析出相为富铌(图4b),根据图3的XRD分析结果,可以确定该析出相为Nb(CN);2000 h时效后,Nb(CN)颗粒的尺寸变化较小,但数量有所增加(图4c)。Nb(CN)是钢中极其重要的第二相强化相,稳定性较大,主要在晶内析出,细小而稳定的MX(M为Nb、V,X为C、N)相能有效地阻碍位错运动,提高蠕变强度^[5]。

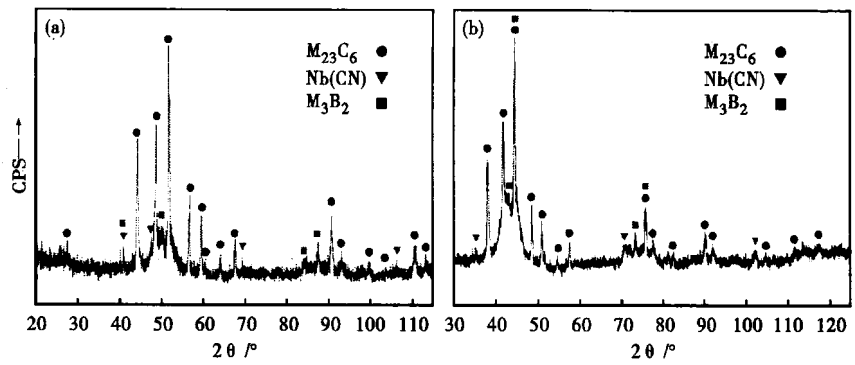


图3 试验钢1Cr11Co3W3MoVNbNB在620 °C 100 h(a)和2000 h(b)时效后电解萃取残留物的X射线衍射谱
Fig. 3 X-ray diffraction analysis on electrolytic extraction residues of test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB aging at 620 °C for 100 h (a) and for 2000 h (b)

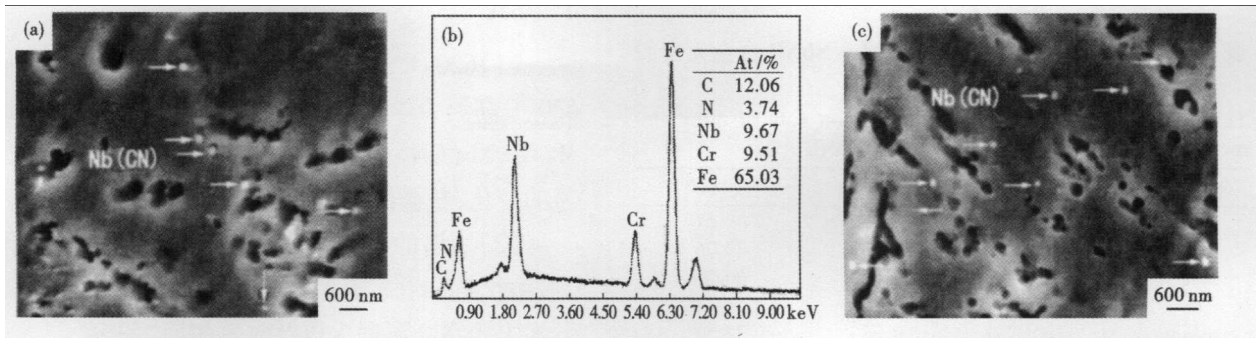


图4 时效前试验钢1Cr11Co3W3MoVNbNB中Nb(CN)形貌(a)、能谱分析(b)和620 °C 2000 h时效后Nb(CN)形貌(c)
Fig. 4 Morphology (a) and energy spectrum analysis (b) of Nb(CN) particles before aging and morphology of Nb(CN) particles after aging at 620 °C for 2000 h (c) in test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB

从图5(a,b)可见,时效100 h初期,马氏体板条内存在大量的位错,板条界和板条内析出了大量的第二相,衍射分析表明为M₂₃C₆型碳化物(图5c)。由图5(d,e,f)可知,在2000 h的时效过程中,马氏体板条内仍保留大量的位错,而且大量的M₂₃C₆型纳米级碳化物相沿板条界和板条内析出,呈小颗粒状弥散分布,颗粒尺寸变化较小。细小而稳定的M₂₃C₆相能有效地起到析出强化作用,抑制回复和再结晶^[5]。

长期时效过程中马氏体板条亚结构的稳定性是力学性能稳定的前提。一般认为,溶质原子在位错周围形成的气团,

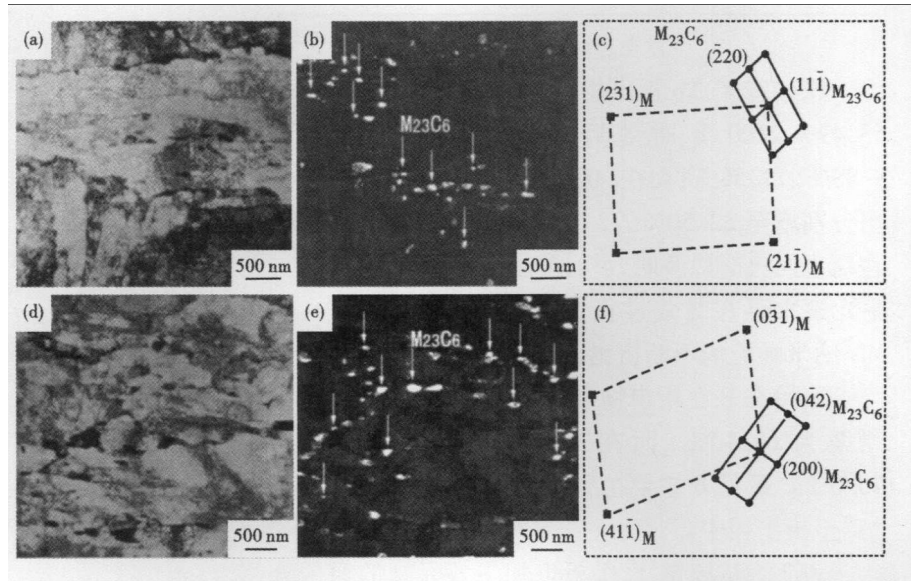


图5 试验钢1Cr11Co3W3MoVNbNB 620 °C 100 h时效M₂₃C₆明场(a)、暗场(b)形貌和衍射图(c);2000 h时效M₂₃C₆明场(d)、暗场(e)形貌和衍射图(f)
Fig. 5 Morphology of M₂₃C₆ at bright (a) and dark (b) field and diffraction pattern (c) of M₂₃C₆ in test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB aging at 620 °C for 100 h; and morphology of M₂₃C₆ at bright (d) and dark (e) field and diffraction pattern (f) of M₂₃C₆ in test steel aging at 620 °C for 2000 h

只能阻止位错的滑移,不能阻止位错攀移,而第二相沉淀于位错上能阻止位错的攀移^[6]。因此,在2000 h时效过程中,稳定第二相的析出有效地提高了试验钢的高温热强性能。

2.3 620 ℃长期时效后析出相中合金元素的变化

表1是试验钢原始态及620 ℃长期时效后相分析实验结果。原始态析出相中Mo、W元素分别为1.73%、1.57%,100 h时效初期,进入析出相中的Mo、W元素分别增至36.00%、34.65%,2000 h时效后,进入析出相中的Mo、W元素分别增至60%、49.57%。可见Mo、W元素主要在时效过程中“脱溶”进入M₂₃C₆析出相,且Mo的“脱溶”速度较快,W相对缓慢些。

表1 时效对试验钢1Cr11Co3W3MoVNbNB合金元素脱溶率的影响/%

Table 1 Effect of aging on precipitation rate of alloy elements in test steel 1Cr11Co3W3MoVNbNB / %

合金元素	时效前	时效100 h	时效2000 h
W	1.57	34.65	49.57
Nb	53.49	71.58	72.76
Mo	1.73	36.00	60.00
Fe	0.08	0.96	1.44
V	1.00	9.38	22.50
Cr	0.32	10.18	12.87
Mn	2.14	7.68	8.93
Co	-	-	1.16
Ni	-	-	4.62
B	37.86	62.10	70.00
N	13.33	61.90	76.19

原始态V、Nb析出相中的质量分数分别为1%、53.49%,100 h时效后,V、Nb元素分别增至9.38%、71.58%,而在2000 h时效后,V、Nb元素析出分别增至22.50%、72.76%。可见,Nb元素主要是在高温回火时以及时效初期“脱溶”进入析出相中,V元素主要在时效过程“脱溶”进入析出相中,因VN纳米颗粒的不断析出,维持了高温性能^[5]。

原始态B在析出物中为37.86%,100 h时效后增至为62.10%,而在2000 h时效后,增至为70.0%。可见B主要是在高温回火时和时效初期“脱溶”至析出相中。

表2为试验钢M₂₃C₆析出相中各元素的原子分数。在时效100 h的过程中,M₂₃C₆相中W、Mo、B元素的原子分数分别为3.82、0.43和1.31,随时效时间延长至2000 h,M₂₃C₆相中W、Mo、B的原子分数分别提高到4.45、0.52和1.53。

表2 M₂₃C₆析出相中各元素的原子分数/at %

Table 2 Atom fraction of elements in precipitated phase M₂₃C₆/at %

时效	W	Mo	Fe	Cr	V	Mn	Co	Ni	B	C
100 h	3.82	0.43	20.06	53.36	-	1.64	-	-	1.31	23.22
2000 h	4.45	0.52	20.01	50.90	0.63	0.36	0.63	1.82	1.53	19.13

W、Mo进入以Cr为主的M₂₃C₆中,延缓M₂₃C₆相的凝聚、粗大化,提高碳化物的稳定性^[5,7]。对于新型9%~12%Cr马氏体耐热钢^[5,7],W、Mo进入MX相中不但可以增加MX相的数量,还能提高其稳定性。B的析出,能净化晶界,阻碍晶界的移动,降低晶界能,抑制再结晶,提高材料的蠕变强度^[8];此外,B固溶到M₂₃C₆中,起到稳定M₂₃C₆的作用^[9]。

3 结论

(1)620 ℃、2000 h时效下,时效时间对室温及620 ℃高温力学性能影响不大,时效过程中主要有M₂₃C₆、Nb(CN)和M₃B₂析出相,板条亚结构没有明显的变化,显微组织比较稳定。

(2)固溶的Mo、W和V元素主要在时效过程中“脱溶”,Mo的脱溶速度较快,W相对缓慢些,Nb、B元素主要是在高温回火以及时效初期“脱溶”。

国家高技术研究发展计划(863)项目
(2009AA03Z509)

参考文献

- 刘树涛,束国刚.超超临界用钢.国内外超超临界机组材料及焊接研究资料汇编.西安:西安热工研究院有限公司,2004:14
- 西安热工研究院有限公司.Cu对马氏体耐热钢的强化机制.国内外超超临界机组材料及焊接研究资料汇编.于学勇译.2004:261
- 雍岐龙.钢铁材料中的第二相.北京:冶金工业出版社,2006
- 陆金生.钢和合金中常见相X-射线鉴定手册.北京:北京钢铁研究总院,1996
- 太田定雄.铁素体系耐热钢.北京:冶金工业出版社,2003
- 束国刚.T/P91钢国产化工艺组织和性能改进的研究与应用:[博士学位论文].武汉:武汉大学,2004
- Maruyama Kouichi,Sawada Kota,Koike Jun-ichi.Strengthening Mechanisms of Creep Resistant Tempered Martensitic Steel. ISIJ International,2001,41(6):641
- Emad El-kashif,Kentaro Asakura,Toshihiko Koseki, et al. Effects of Boron, Niobium and Titanium on Grain Growth in Ultra High Purity 18% Cr Ferritic Stainless Steel. ISIJ International,2004,44(9):1568
- 曹仁焕,许岩,马洪梯,等.10Cr9MoVNb钢的组织 and 性能.特殊钢,1995,16(3):29

刘新权(1973-),男,硕士研究生,铁素体耐热钢研究。

收稿日期:2010-05-19