

5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 耐热钢 M(CN) 和 M₂₃(CN)₆ 的可逆析出反应

何炎旭 柳学胜 丁磊

(湖北新冶钢有限公司特钢研究院, 黄石 435001)

摘要 通过扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)和选区电子衍射分析(EDA)、能量色散 X-射线衍射分析(EDAX)等技术研究了 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 耐热钢锻态, 1 200 °C 120 min 水冷固溶, +1 030 °C 20 ~ 240 min 水冷固溶状态, 再经 1 220 °C 20 ~ 240 min 水冷固溶状态的晶内和晶界面上碳化物相、显微组织和力学性能。结果表明, 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 钢在 1 030 °C 固溶时晶界晶内不但有粒状 M₂₃(CN)₆ 析出, 同时 M(CN) 块作为补充碳源发生了向 M₂₃(CN)₆ 的退化反应, 其室温冲击功急剧下降, 但对钢的屈服强度影响不大; 再经在 1 220 °C 固溶处理时出现 M₂₃(CN)₆ 向 M(CN) 的逆析出反应, 该钢又显示出较高的室温冲击功。

关键词 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 耐热钢 可逆析出反应 固溶工艺 M(CN) M₂₃(CN)₆ 力学性能

Reversible Precipitation Reaction between M(CN) and M₂₃(CN)₆ in Heat Resistant Steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN

He Yanxu, Liu Xuesheng and Ding Lei

(Special Steel Institute, Hubei Xinyegang Co Ltd, Huangshi 435001)

Abstract The carbide phase in grain and at grain boundary, microstructure and mechanical properties of heat resistant steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN of status forged, status solution-treated at 1 200 °C for 120 min water cooled, + at 1 030 °C for 20 ~ 240 min water cooled, and status solution-treated again at 1 220 °C for 20 ~ 240 min water cooled have been studied by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), electron diffraction analysis (EDA) and energy dispersive X-ray diffraction analysis (EDAX) etc techniques. Results show that with solid-solution-treated at 1 030 °C, not only the granular M₂₃(CN)₆ precipitates in grain and at grain boundary of steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN, but also as a addition of carbon resource the M(CN) degenerates into M₂₃(CN)₆, the ambient impact energy of steel markedly decreases but the change of yield strength of steel is minor; with again solid-solution-treated at 1 220 °C the reverse precipitation reaction from M₂₃(CN)₆ to M(CN) occurs once more, and the higher ambient energy impact of steel shows again.

Material Index Heat Resistant Steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN, Reversible Precipitation Reaction, Solid-Solution-Treatment, M(CN), M₂₃(CN)₆, Mechanical Properties

在很多变形和铸造高温合金中已经观察到富钛的 MC 向 M₂₃C₆ 或 M₆C 的退化反应^[1-5], 认为开始反应的温度在 980 °C 以下; 在孤立环境下 MC 与 M₂₃C₆ 之间的析出反应是可逆的。5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 奥氏体耐热钢锻造后在不同温度加热时和加热后的冷却过程中, 晶界碳化物的析出特征以及晶界碳化物的形貌、大小、数量对高温塑性的影响已有一些结果^[6-8]。本文研究了 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 耐热钢中的晶内块状和晶界片状 MC 与 M₂₃C₆ 之间的可逆析出反应, 分析了退化反应和逆反应发生的机制。

1 实验方法

实验钢经 20 t 电弧炉 + 二次精炼, 下铸 630 kg 方锭, 熔炼成分 (%) 为 0.55C, 9.13Mn, 0.35Si, 0.022P, 0.005S, 20.87Cr, 4.01Ni, 2.27Nb, 1.27W, 0.51N, 余量 Fe。试样取自轧制后相对应于钢锭中部的 40 mm 方坯, 沿纵向制成 20 mm × 20 mm 冲击

表 1 试验耐热钢 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 的固溶处理参数
Table 1 Parameters of solid-solution-treatment process for test heat resistant steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN

编号	固溶处理工艺
0 [#]	锻态
1 [#]	1 220 °C, 120 min, 水冷
2 [#]	+ 1 030 °C, 20 ~ 240 min, 水冷
3 [#]	+ 1 220 °C, 20 ~ 240 min, 水冷

注: 固溶时间为 20, 40, 60, 120, 180, 240 min。

和拉伸毛坯试样, 经马弗炉固溶处理(表 1)。

用 Philips SEM505 扫描电子显微镜观察所有冲击试样冲断后的断裂特征; 利用 Philips CM12 透射电子显微镜观察断口萃取碳复型和金相二次碳复型上碳化物的析出特征, 并进行选区电子衍射鉴定和能谱分析或射线能谱分析(EDAX-energy dispersive x-ray analysis)。

2 实验结果

2.1 断口断裂特征和晶界面上的碳化物相

各试样断口主要呈现晶间断裂特征。局部区域存在穿晶韧性断裂和沿奥氏体惯析面 $\{111\}$ 断裂,在晶界面上有大量不同特征的沉淀相。

在锻态试样 0[#] 的奥氏体晶界面上,有一些大尺寸厚块(片)相和少量颗粒、薄片相(图 1a),电子衍射花样分析大厚块相为 M(CN),薄片和尺寸较小的颗粒相为 $M_{23}(\text{CN})_6$,对一大厚块 M(CN) 和薄片 $M_{23}(\text{CN})_6$ 的 EDAX 测量结果分别为 $(\text{Nb}_{0.942}\text{Cr}_{0.037}\text{Fe}_{0.021})(\text{CN})$ 和 $(\text{Cr}_{0.521}\text{Fe}_{0.343}\text{Mn}_{0.121}\text{W}_{0.016})_{23}(\text{CN})_6$ 。

经 1 220 °C, 120 min, 水冷处理的试样 1[#] 晶界面上主要存在大厚块(片)相,大小为 6 ~ 10 μm (图 1b),晶界上普遍存在的大厚块相均为 M(CN);试样 2[#] 和试样 1[#] 固溶处理后,再经 1 030 °C 固溶,这时晶界面上大厚块 M(CN) 数量明显减少,在不同区域析出尺寸和分布特征有一定差别的颗粒和少量薄片相(图 1c 右),与此同时块状 M(CN) 作为补充碳源不断退化成颗粒相(图 1c 中),电子衍射花样表明这些颗粒和薄片相均为 $M_{23}(\text{CN})_6$,EDAX 结果表明,薄片状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 为 $(\text{Cr}_{0.589}\text{Fe}_{0.229}\text{Mn}_{0.095}\text{Nb}_{0.067}\text{W}_{0.021})_{23}(\text{CN})_6$,大块旁的颗粒为 $(\text{Cr}_{0.555}\text{Fe}_{0.234}\text{Nb}_{0.094}\text{Mn}_{0.093}\text{W}_{0.020})_{23}(\text{CN})_6$,随着固溶时间的增加,粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 的数量增多,尺寸增大;试样 3[#] 与试样 2[#] 一同完成 1 030 °C, 240 min, 水冷后,再经 1 220 °C 固溶,这时,晶界面上颗粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 基本上溶解,整个晶界面上布满了大量的厚块(片)状 M(CN)(图 1d),经测定这些 M(CN) 块为 4 ~ 6 μm ,普遍比试样 1[#] 的 M(CN) 要小,在局部区域还观察到残留在 M(CN) 之间的 $M_{23}(\text{CN})_6$ 颗粒,随着固溶时间的增加,这些残留的颗粒进一步溶解,导致这些块状 M(CN) 的继续长大并向球形形貌发展,大块为

M(CN),薄片和大块旁的颗粒为 $M_{23}(\text{CN})_6$ 。

2.2 金相显微组织特征

各试样腐蚀后的金相试片和二次碳复型观察表明,试样 1[#] 的晶界上有一些不连续分布的块状 M(CN);晶内除有边界比较光滑的 M(CN) 块外,还有少量冷却析出的粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ (图 2a)。试样 2[#] 的晶界以及孪晶面上普遍存在着一定宽度的链状 $M_{23}(\text{CN})_6$;晶内不但有大量的粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 析出,同时与晶界一样,块状 M(CN) 也作为补充碳源不断退化生成粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ (图 2b),某些大块 M(CN)、M(CN) 块旁和晶界链状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 的 EDAX 测量结果大块为 M(CN),大块旁边的颗粒和链状颗粒为 $M_{23}(\text{CN})_6$ 。随着固溶时间的增加,粒状 $M_{23}(\text{CN})_6$ 的数量增多,尺寸增大。试样 3[#] 的晶内沉淀特征完全类似于试样 1[#], $M_{23}(\text{CN})_6$ 颗粒基本上溶解, M(CN) 块的边界又变得十分光滑(图 2c)。

2.4 不同固溶工艺对性能的影响

试样在 1 220 °C 固溶时显示出较好的室温力学性能(1 220 °C 120 min, 水冷: $A = 78 \text{ J}$, $\sigma_{0.2} = 590 \text{ MPa}$);若再经 1 030 °C 固溶处理其室温冲击功急剧下降(表 2),但对屈服强度影响不大(1 220 °C 120 min, 水冷 + 1 030 °C 20 min, 水冷: $\sigma_{0.2} = 620 \text{ MPa}$);若再经试样返回到 1 220 °C 固溶处理,试样又显示出较好的室温韧性和强度(+ 1 220 °C 20 min, 水冷: $\sigma_{0.2} = 600 \text{ MPa}$),其冲击功随固溶时间的增加而有所提高(表 2)。

3 分析和讨论

实验 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 钢经 1 220 °C 120 min, 水冷处理后,再在 1 030 °C 固溶时不但有大量的

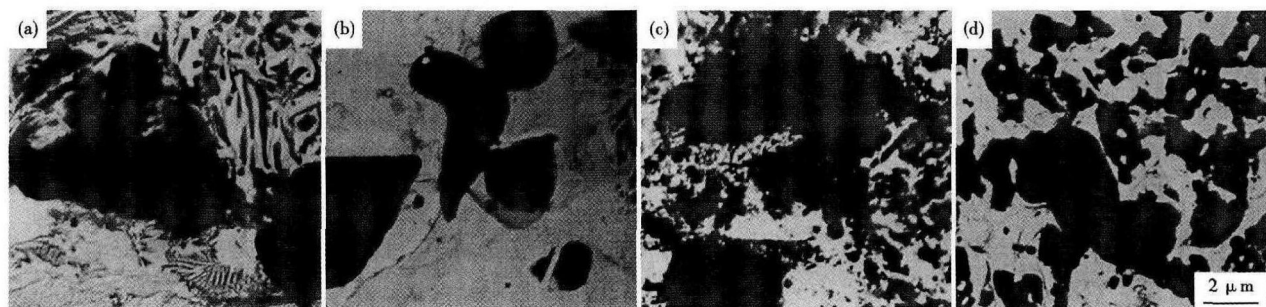
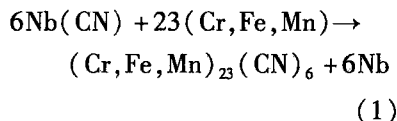


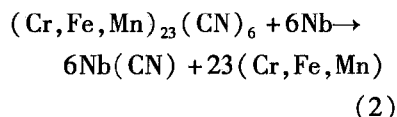
图 1 固溶温度对耐热钢 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 断口萃取晶界处析出碳化物的影响:(a)锻态,块状 M(CN),颗粒和薄片 $M_{23}(\text{CN})_6$; (b)1 220 °C 120 min,水冷,大和厚 M(CN)块;(c) + 1 030 °C 40 min,水冷,颗粒和薄片 $M_{23}(\text{CN})_6$ 以及从 M(CN)块退化的 $M_{23}(\text{CN})_6$ 颗粒;(d)再次经 1 220 °C 40 min,水冷,块状 M(CN),TEM

Fig.1 Influence of solid-solution temperature on extraction replica fracture carbides precipitated at grain boundary of heat resistant steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN: (a) M(CN) bulk, granular and flaky $M_{23}(\text{CN})_6$, forged status; (b) large and thick M(CN) block, at 1 220 °C for 120 min, water cooling; (c) granular and flaky $M_{23}(\text{CN})_6$ and granular $M_{23}(\text{CN})_6$ degenerated from M(CN) block, + at 1 030 °C for 40 min, water cooling (c); M(CN) block, again at 1 220 °C for 40 min, water cooling (d), TEM

粒状和少量的薄片M₂₃(CN)₆析出,同时M(CN)块作为重要的补充碳源发生了向M₂₃(CN)₆的退化反应(图1c和图2b):



实验钢经1 220 °C 120 min, 水冷 + 1 030 °C 240 min, 水冷处理, 再在1 220 °C 固溶后, 发生了与退化反应方向相反的由M₂₃(CN)₆转变为M(CN)的逆反应:



显然M₂₃(CN)₆的溶解和M(CN)的析出是促进逆反应发生的重要条件。

实验钢在1 220 °C 固溶时显示出较好的力学性能。若再经1 030 °C 固溶后, 由于晶界上普遍存在着一定宽度的链状M₂₃(CN)₆, 块状M(CN)所退化的颗粒M₂₃(CN)₆以及析出的大量粒状和少量薄片M₂₃(CN)₆(图1和图2), 使得晶界变宽而遭到不同程度的弱化, 晶内M₂₃(CN)₆的析出、聚集长大, 使位错运动受到一定的阻碍, 因而实验钢显示出较差的韧性(表2)。在1 030 °C 固溶时, 固溶时间对实验钢的机械性能影响不大。若再将试样返回到1 220 °C 固溶, 由于大量M₂₃(CN)₆的溶解, 块状M(CN)的析出强化以及M(CN)被一定数量位错群的塞集使得晶界具有一定的塑性, 从而试样又显示出较好的冲击性能, 且随着固溶时间的增加, 残留在块状M(CN)之间的粒状M₂₃(CN)₆进一步溶解, 使

表2 固溶温度和时间对耐热钢5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 室温夏比冲击功的影响 /J

Table 2 Influence of solid-solution temperature and time on ambient Charpy impact energy of heat resistant steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN /J

固溶	固溶时间/min					
	20	40	60	120	180	240
1 220 °C 2 h, 水冷 + 1 030 °C 水冷	4	5	7	6	5	6
1 220 °C 2 h, 水冷 + 1 030 °C 4 h, 水冷 + 1 220 °C 水冷	38	42	60	67	80	94

注:1 220 °C 120 min 水冷, 夏比冲击功 78 J。

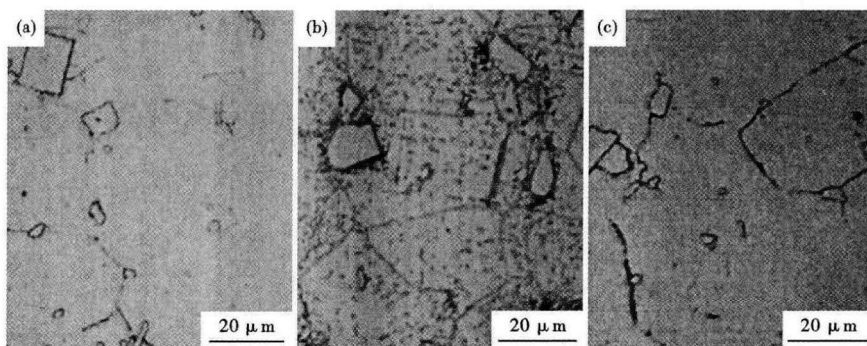


图2 试验耐热钢5Cr21Mn9Ni4Nb2WN的组织形貌:(a)1 220 °C 120 min, 水冷, 大块M(CN)和颗粒状M₂₃(CN)₆; (b) + 1 030 °C 180 min, 水冷, 块状M(CN), 从M(CN)块退化的链状M₂₃(CN)₆和颗粒状晶内或孪晶面上的M₂₃(CN)₆; (c) + 1 220 °C 180 min, 水冷, M(CN)块和颗粒状M₂₃(CN)₆, 光学

Fig. 2 Morphology of structure of test heat resistant steel 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN: (a) Massive M(CN) and granular M₂₃(CN)₆, at 1 220 °C for 120 min, water cooling; (b) M(CN) block, chain-type and granular M₂₃(CN)₆ degenerated from M(CN) and precipitated at intra-granular or twinning plane, + at 1 030 °C for 180 min, water cooling (b) M(CN) block and granular precipitated M₂₃(CN)₆, again at 1 220 °C for 180 min, water cooling, optical

M(CN)继续长大球化, 导致实验钢的冲击性能随之提高(表2)。

4 结论

实验钢在1 030 °C 固溶时, 晶界晶内不但有大量的粒状和少量薄片M₂₃(CN)₆析出, 同时M(CN)块作为补充碳源发生了向M₂₃(CN)₆的退化反应。再在1 220 °C 固溶时, 发生了与退化反应方向相反的由M₂₃(CN)₆转变为M(CN)的逆反应。

参考文献

- [1] 冶 军. 美国镍基高温合金[M]. 北京: 科学出版社, 1978: 14-16.
- [2] Decker R F, Sims C T. Superalloys[M]. New York: Wiley, 1972: 33-77.
- [3] 李玉清. NiCrWTi 铸造高温合金中 MC 和 M₂₃C₆ 的可逆反应[J]. 金属学报, 1982, 18(5): 577-580.
- [4] 李玉清. NiFeCrWMoTiAl 合金中的硼和 M₃B₂ [J]. 金属学报, 1984, 20(5): 329-332.
- [5] 李玉清, 刘锦岩. 高温合金晶界间隙相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990: 39.
- [6] 李玉清, 柳学胜, 关 云. 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 奥氏体耐热钢晶界碳化物[J]. 上海金属, 1996, 18(3): 15-19.
- [7] 柳学胜, 李玉清. 5Cr21Mn9Ni4Nb2WN 奥氏体耐热钢晶界碳化物对高温塑性的影响[J]. 材料科学与工艺, 1997, 5(1): 329-332.
- [8] 李玉清. 萃取碳复型上碳化物化学式的确定[J]. 物理测试, 1995(1): 29-32.

何炎旭(1956-), 男, 工程师, 1982 年武汉钢铁学院毕业, 钢铁材料开发。E-mail: Heyx333@163.com

收稿日期: 2014-04-25