

14Cr1MoR 钢 136 mm 特厚板极限低温冲击韧性

李祥兵¹ 柳付芳² 赵国昌³ 龙杰¹ 吴艳阳¹ 袁锦程¹

(舞阳钢铁有限责任公司 1 科技部; 2 第一轧钢厂, 舞钢 462500; 舞阳钢铁有限责任公司, 舞钢 462500)

摘要 为探究 14Cr1MoR 钢特厚板的低温冲击性能, 对钢厂生产的 136 mm 厚 14Cr1MoR 钢板分别进行了交货状态(正火+回火)和长时模焊后的 0 ~ -30 ℃ 低温冲击试验, 并借助金相显微镜对交货状态下和长时模焊后的全厚度组织、晶粒度和夹杂物进行了统计分析。结果表明: 14Cr1MoR 钢特厚板的极限冲击温度为 -30 ℃, 交货状态和长时模焊板厚 1/2 处 -30 ℃ 冲击功分布为 150 ~ 173 J 和 19.5 ~ 97 J。金相组织研究表明, 影响钢板长时模焊后低温冲击性能下降的主要原因为碳化物在晶内和晶界处聚集长大, 并趋向于球化, 使基体韧性和晶界处性能大为弱化, 从而导致冲击功明显下降。

关键词 14Cr1MoR 钢 136 mm 板 低温冲击韧性 碳化物

Ultimate Negative Temperature Impact Toughness of 14Cr1MoR Steel 136 mm Extra Thick Plate

Li Yangbing¹, Liu Fufang², Zhao Guochang³, Long Jie¹, Wu Yanyang¹ and Yuan Jincheng¹

(1 Ministry of Science and Technology; 2 No. 1 Rolling Mill, Wuyang Iron and Steel Co Ltd, Wugang 462500; 3 Wuyang Iron and Steel Co Ltd, Wugang 462500)

Abstract In order to investigate the negative temperature impact properties of 14Cr1MoR steel extra thick plates, the negative temperature impact tests at 0 ~ -30 ℃, for 136 mm thick 14Cr1MoR steel plates produced by a steel plant with delivery (normalizing + tempering) and max PWHT state are carried out, and by metallographic microscope, the full thickness structure, grain size and inclusions in steel with delivery and max PWHT state are analyzed. The results show that the ultimate impact temperature of 14Cr1MoR steel extra thick plate is -30 ℃, the -30 ℃ impact energy at 1/2 plate thickness with delivery and max PWHT state are respectively 150 ~ 173 J and 19.5 ~ 97 J. The metallographic structure study shows that the main reason that affects the negative temperature impact performance of steel plate after max. PWHT is the carbides aggregate and grow up in the grain and grain boundary, and tend to spheroidize, which weakens the toughness of matrix and the properties of grain boundary, thus resulting in a significant decrease in impact energy.

Material Index 14Cr1MoR Steel, 136 mm Plate, Negative Impact Toughness, Carbide

14Cr1MoR 钢属于热强钢和临氢钢^[1,2], 由于其在普通碳素钢的基础上添加了能阻止渗碳体分解的 Cr、Mo 等合金元素, 抗氧化性能好、高温强度高并且可以抵抗氢腐蚀^[3], 主要用于制造氨合成塔、气化炉以及甲醇合成塔等化工设备。近几年, 随着我国石油化学工业的快速发展, 石油化工及煤化工工艺流程越来越复杂, 工艺条件越来越苛刻, 承受高温、高压、腐蚀性介质的厚壁压力容器设备也越来越多, 尤其是以原油裂解、油料加氢为代表的炼油装置和以化肥为代表的合成氨装置等核心设备越来越复杂^[4], 对上述设备的耐低温冲击性能也提出了更为严苛的指标, 导致设计院及下游设备制造厂针对板厚 ≥ 70 mm 以上 14Cr1MoR 钢厚板的性能尤其低温冲击性能要求越来越严格, 大多数冲击温度均要求 -10 ℃ 左右, -18 ℃ 及以下低温冲击韧性要求钢板的订货量呈逐年递增趋势, 部分厚度规格接近

100 mm 的钢板甚至要求 -29 ℃ 低温冲击性能, 生产难度很大。为了给设计院、制造厂设计选材提供参考, 同时也为钢厂积累经验数据, 本文结合钢厂生产的 14Cr1MoR 钢特厚板对其极限低温冲击性能进行了研究。

1 14Cr1MoR 钢特厚板低温冲击性能现状

当前, 用户针对板厚 ≥ 100 mm 的 14Cr1MoR 钢特厚板均要求检验长时模焊后的低温冲击性能, 这其中的长时模焊是指包括模焊时间在内的模焊制度越来越严格, 具体表现为大多均要求模焊试样装炉温度 ≤ 350 ℃, 保温温度 (690 ± 14) ℃, 模焊时间 ≥ 20 h (最长达 30 h), 升降温速率 ≤ 55 ℃/h, 出炉温度 ≤ 200 ℃。在如此严格的模焊制度下, 保证该类钢板的低温冲击性能难度很大。根据统计结果, 该类钢厚板在上述严格模焊制度下, 钢板板厚 1/2 处

> -18 ℃ 低温冲击韧性尚能保证满足技术要求且有一定的富余量,但 ≤ -18 ℃ 的低温冲击韧性则难以满足用户要求,主要表现为三个冲击值两高一低或三个冲击值均低于技术要求下限(一般为 54 J 以下)。相比长时焊后的冲击性能,交货状态下的 ≤ -18 ℃ 冲击性能明显更优,均值普遍 150 J 以上,说明模焊过程对钢板的低温冲击性能有很大影响。

2 试验方法和过程

为探究 14Cr1MoR 钢特厚板的低温冲击性能,为此结合钢厂生产的钢锭成材 136 mm 厚 14Cr1MoR 钢板分别进行了交货状态下和长时模焊后的 0 ~ -30 ℃ 低温冲击性能试验。其中,钢板的生产工艺流程如下:电弧炉炼钢 → LF 精炼 → VOD 真空处理 → 模铸 → 加热 → 轧制 → 探伤 → 正火(加速冷却) → 回火 → 取样。试验用钢板的交货状态为正火 + 回火。取样示意图见图 1。

14Cr1MoR 钢的化学成分要求和钢板冲击性能要求分别见表 1、表 2。

为使钢板获得良好的低温冲击韧性,为此采取了如下工艺保障措施:成分设计上,针对特厚板的成分进行优化。将主要合金含量按标准中上限控制,并严控钢中 P、S 等有害元素,As、Sn、Sb 等残余元素含量;轧钢环节在保证钢锭均匀烧透的基础上,根据

目前轧机的装备水平,轧制时在保证一次成材的基础上,执行严格的 II 阶段控轧工艺,轧后通过 ACC 层流冷却,确保钢板冷却至 A_{c1} 相变点以下,为后续的热处理储备晶粒;热处理正火温度选取 $A_{c3} + (30 \sim +50) \text{ } ^\circ\text{C}$,正火加热时间启用 PLC 二级模拟加热自动控制系统,确保合金元素完全固溶,钢板充分奥氏体化;加速冷却过程对水温、水压、辊速及低压段摇摆时间等给予严格限定,按照自动模型控制水量,保证钢板均匀淬透、组织细化,确保特厚板厚度方向性能均匀。回火时确保炉况稳定良好,回火过程均匀充分。所研发的特厚板钢质纯净、成分均匀,有害元素及残余元素低,并具有良好的低温冲击韧性等优点。

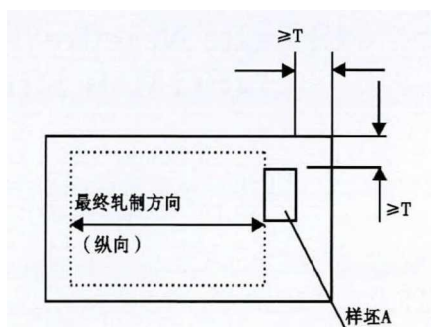


图 1 取样示意图
Fig. 1 Sampling diagram

表 1 14Cr1MoR 钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of steel 14Cr1MoR/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu
炉中分析	0.10 ~ 0.15	0.50 ~ 0.65	0.40 ~ 0.55	≤ 0.007	≤ 0.007	1.38 ~ 1.50	0.50 ~ 0.65	≤ 0.20	≤ 0.15
成品分析	0.09 ~ 0.16	0.49 ~ 0.68	0.39 ~ 0.56	≤ 0.007	≤ 0.007	1.35 ~ 1.52	0.48 ~ 0.67	≤ 0.23	≤ 0.15

注:钢中(%) : As ≤ 0.012, Sn ≤ 0.010, Sb ≤ 0.002 5, H ≤ 0.000 2

试样采用的最大模拟焊后热处理制度如下:最大模焊(Max. PWHT): 690 ℃ × 24 h, 试样装出炉温度 400 ℃, 升降温速率 55 ℃/h。为使试验数据及结果更全面、详实,更具指导性,对 136 mm 钢板的全厚度冲击性能进行考量,具体试验方案见表 3。

3 试验结果的分析和讨论

3.1 钢板冲击性能

按照表 3 所述的试验方案得出钢板交货状态和

表 2 14Cr1MoR 钢板 0 ~ -30 ℃ 冲击性能要求
Table 2 Requirements of impact toughness of 14Cr1MoR steel plate at 0 ~ -30 ℃

温度/℃	横向冲击功/J
0/-10/-20/-30	≥ 55(均值); ≥ 55(单值)

表 3 136 mm 14Cr1MoR 钢板冲击试验方案

Table 3 Test schemes of impact toughness of 136 mm 14Cr1MoR steel plate

试样号	试验项目	试样热处理前后区分	试验温度/℃	板厚内位置
2207	常规冲击	交货态	0/-10/-20/-30	表面下 1.6 mm
2207	常规冲击	交货态	0/-10/-20/-30	板厚 1/4
2207	常规冲击	交货态	0/-10/-20/-30	板厚 1/2
2207	常规冲击	最大模拟焊后	0/-10/-20/-30	表面下 1.6 mm
2207	常规冲击	最大模拟焊后	0/-10/-20/-30	板厚 1/4
2207	常规冲击	最大模拟焊后	0/-10/-20/-30	板厚 1/2
2207	显微组织	交货态/最大模拟焊后	-	表面下 1.6 mm、板厚 1/4、板厚 1/2

最大模焊状态下的全厚度 0/-10/-20/-30 ℃ 冲击性能结果见表 4。

根据表 3 数据作出钢板交货态和最大模焊态全

表4 136 mm 14Cr1MoR 钢板交货态及最大模焊态全厚度 0 ~ -30 ℃ 冲击性能
Table 4 Full thickness impact toughness of 136 mm 14Cr1MoR steel plate at 0 ~ -30 ℃ in delivery state & max. PWHT state

试样号	温度/℃	冲击功 1/J	冲击功 2/J	冲击功 3/J	试样状态	板厚内位置
2207	0	267	280	280	交货态	表面下 1.6 mm
2207	0	265	286	284	交货态	板厚 1/4
2207	0	199	210	260	交货态	板厚 1/2
2207	0	262	268	294	最大模拟焊后	表面下 1.6 mm
2207	0	198	210	207	最大模拟焊后	板厚 1/4
2207	0	170	184	190	最大模拟焊后	板厚 1/2
2207	-10	262	299	278	交货态	表面下 1.6 mm
2207	-10	260	250	264	交货态	板厚 1/4
2207	-10	213	244	196	交货态	板厚 1/2
2207	-10	223	257	260	最大模拟焊后	表面下 1.6 mm
2207	-10	209	208	166	最大模拟焊后	板厚 1/4
2207	-10	186	159	180	最大模拟焊后	板厚 1/2
2207	-20	285	248	233	交货态	表面下 1.6 mm
2207	-20	227	219	261	交货态	板厚 1/4
2207	-20	174	206	239	交货态	板厚 1/2
2207	-20	261	273	298	最大模拟焊后	表面下 1.6 mm
2207	-20	150	166	167	最大模拟焊后	板厚 1/4
2207	-20	178	141	161	最大模拟焊后	板厚 1/2
2207	-30	231	227	223	交货态	表面下 1.6 mm
2207	-30	199	175	148	交货态	板厚 1/4
2207	-30	166	173	150	交货态	板厚 1/2
2207	-30	204	211	234	最大模拟焊后	表面下 1.6 mm
2207	-30	199	128	132	最大模拟焊后	板厚 1/4
2207	-30	19.5	97	96	最大模拟焊后	板厚 1/2

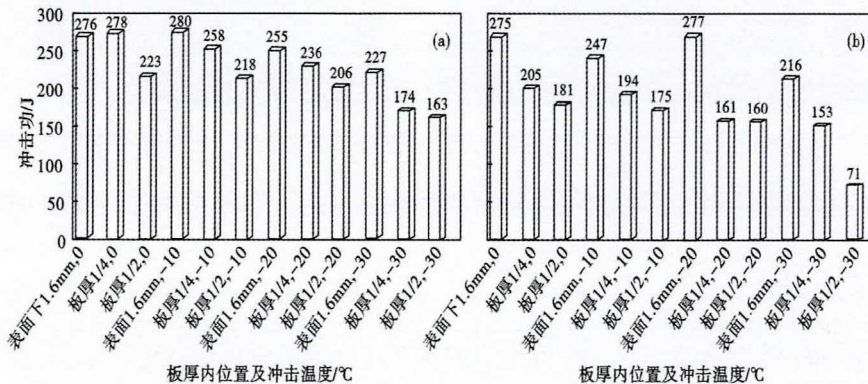


图2 14Cr1MoR 钢板交货态(a)和最大模焊态(b)全厚度均值冲击功分布

Fig. 2 Average full thickness impact energy distribution of 14Cr1MoR steel plate in delivery (a) and max PWHT state (b)

厚度冲击性能分布柱状图,见图2。

表4及图2统计结果显示,钢板交货状态下 0 ~ -30 ℃ 冲击韧性良好,均值在 163 J 以上。钢板表面下 1.6 mm 在该温度范围内冲击性能最优,均值达到 259 J,这与钢板表面易淬透有直接关系;随着特厚板淬透性的下降,钢板板厚 1/4 处低温冲击均值降低至 237 J;钢板板厚 1/2 处,亦即钢板芯部最不易淬透,为钢板性能相对最为薄弱的位置,低温冲击功均值 203 J,为交货状态下钢板全厚度范围的最低值,但相比标准要求仍有很大富余量。正如上所述,单纯交

货状态下的低温冲击性能合格已远远不能满足用户要求,如今绝大多数设计院和制造厂均需要检验长时模焊后的低温冲击性能,究其原因,在于国家对承受高温高压的压力容器的安全性提出更高要求,导致设计院一方面考虑设计余量,将冲击温度控制越来越严格(目前承接的合同最低冲击温度已达 -29 ℃),另一方面,为给制造厂和最终用户留足容器焊后热处理时间,将压力容器制造过程所需时间(最小模焊过程) + 中间热处理时间 + 用户返修时间,也就是传统意义上的最大模焊时间大为延长,目前已达到最小模焊时间的 4 ~ 6 倍,使钢板在经历如此长时间的模焊过程后性能尤其低温冲击性能显著下降。从图2最大模焊态冲击性能分布情况可以看出,最大模焊态下钢板表面下 1.6 mm 处冲击功均值达到 254 J,与钢板表面交货态冲击功值相当;钢板板厚 1/4 处低温冲击均值降低至 178 J,相比同位置交货态冲击值下降明显;钢板板厚 1/2 处低温冲击功均值 147 J,尽管均值仍满足技术要求,但三个冲击功值呈现两高一低现象,其中一个单值 19.5 J 已远低于技术要求的下限,表明

钢板在经历 690 ℃ × 24 h, 试样装出炉温度 400 ℃, 升降温速率 55 ℃/h 长时模焊后板厚 1/2 处 -30 ℃ 冲击性能已不能满足技术标准要求。

3.2 钢板金相组织、晶粒度及夹杂物

利用上述打断后的冲击试样制取金相试样,随后对组织、晶粒度和夹杂物进行检验。其中晶粒度试验方法按照标准 GB/T 6394-2017 执行,夹杂物检验按标准 GB/T 10561-2005 中的方法 B, 评级图 II 检验和评级,取样位置为板厚 1/2 处。交货状态下钢板的显微组织、晶粒度及夹杂物分布见表 5。

试样交货态及最大模焊态表面下 1.6 mm、板厚

表 5 136 mm 14Cr1MoR 钢板金相组织、晶粒度及夹杂物
Table 5 Metallographic structure, grain size and inclusion in 136 mm 14Cr1MoR steel plate

夹杂物/级								Ds	晶粒 度/级	显微 组织
A类		B类		C类		D类				
粗	细	粗	细	粗	细	粗	细			
0	0	0	0.015	0	0	0.02	0.025	0	6.5	B+F

注: B-贝氏体, F-铁素体。

1/4 和 1/2 处 500 倍金相组织见图 3。

结合图 3 可以看出, 钢板无论是交货态还是最大模焊态, 其表面下 1.6mm 处组织极为细密, 且为均匀的贝氏体组织 + 马氏体组织, 组织细化是钢冲击韧性高的主要原因^[5], 这种类型组织的力学性能最优, 两种状态唯一的区别为钢板交货态组织中的碳化析出

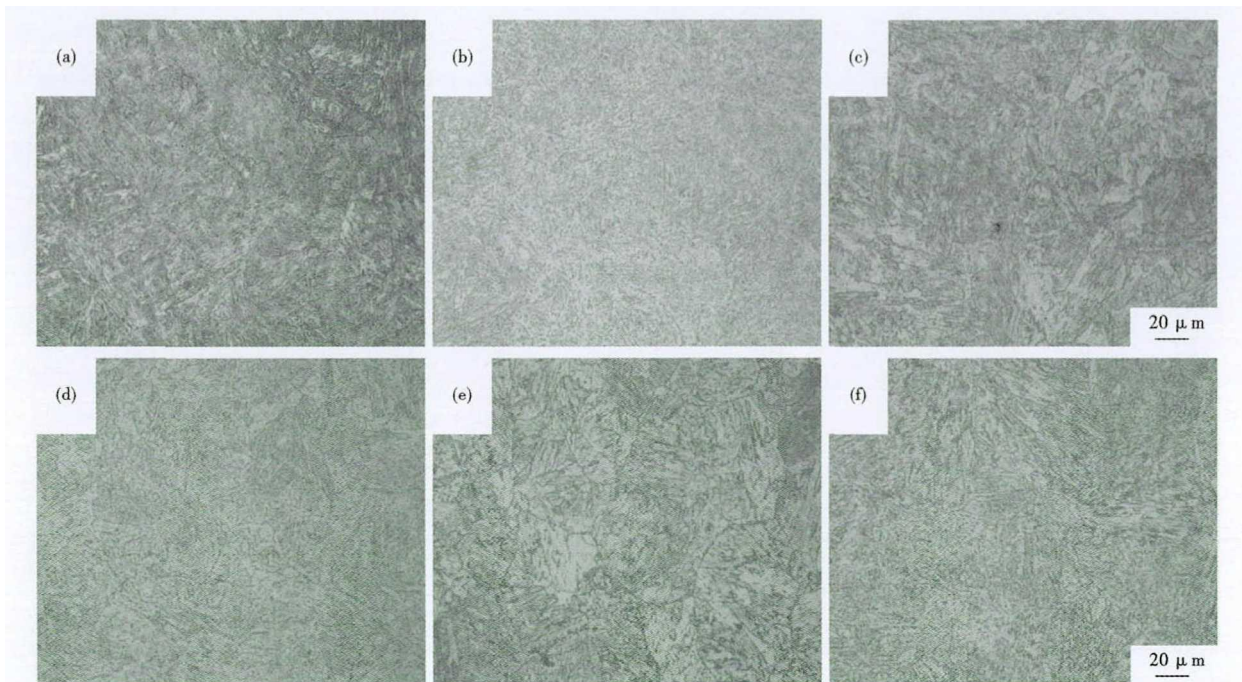


图 3 136 mm 14Cr1MoR 钢板交货态表面下 1.6mm (a)、1/4 厚(b)和 1/2 厚(c);最大模焊态表面下 1.6 mm (d)、1/4 厚(e)和 1/2 厚(f)处组织形貌

Fig. 3 Morphology of structure of 136 mm 14Cr1MoR steel plate in delivery state at subsurface 1.6mm (a), thick 1/4 (b) and thick 1/2 (c), and in max PWHT at subsurface 1.6 mm (d), thick 1/4 (e) and thick 1/2 (f)

物尺寸较为细小, 而经最大模焊后晶界完全消失, 碳化物均匀分布于基体上, 且有一定程度的长大现象, 形状接近于球形; 两种状态下板厚 1/4 处的金相组织主要由回火贝氏体、少量铁素体以及 M/A 岛组成。由于受淬透性影响, 晶粒相对更大, 组织不均匀程度较为明显, 钢板经最大模焊后原奥氏体晶界模糊甚至消失, 碳化物沿晶界有一定的聚集长大趋势, 铁素体中开始析出碳化物; 板厚 1/2 处淬透性最差, 虽然相应的金相组织也主要由回火贝氏体、少量铁素体以及 M/A 岛组成。但晶粒最为粗化, 组织不均现象最为明显。结合表 5 来看, 钢板板厚 1/2 处夹杂物控制水平优良, 晶粒度良好达到 6.5 级。但经历长时模焊后, 晶粒内部的碳原子向晶界处扩散迁移, 并在晶界处与钢中的合金元素结合, 在原有形状不规则的析出物周围生长, 形成球状析出物。析出物对钢性能影响很大, 其产生和生长间接反映了晶体内部间隙原子的

迁移过程, 对晶粒的形核与再结晶行为都具有很大影响, 从而对钢板的性能起重要作用。近年来, 已有多人对析出物的微观组织形貌、种类、形态以及其在组织中的位置等方面进行了具体和深入研究^[6-8]。阮玲慧^[9]利用英国 Thermotech 公司开发的 JMatPro^[10] 软件模拟了 14Cr1MoR 钢头尾表面、四分之一处及中心的碳化物析出曲线; 针对 14Cr1MoR 钢的该类球状碳化物的组成, 薛峰^[11]等人借助 EDS 和 XRD 开展研究, EDS 结果表明: 析出相中 Cr 含量为 3.05%, 远高于 14Cr1MoR 钢化学成分要求的质量分数; Mo 元素含量为 0.8%, 接近该类钢要求的成分含量。XRD 结果表明: 除在长时模焊后的衍射谱中可以观察到 Fe 的(011)面的 $K\beta$ 衍射峰之外, 还可以观察到 Cr_7C_3 的衍射峰, 但在交货态的衍射谱中 Cr_7C_3 并不明显, 而且其衍射峰强度也比长时模焊态的要弱。造成这种现象的主要原因是长时模焊后试样的晶界间析出物

尺寸变大,大于交货态的析出物尺寸,参与衍射的 Cr₇C₃晶粒数量要明显大于交货态中的 Cr₇C₃晶粒数量。由于交货态中析出物尺寸较小,EDS 不能分辨出析出物的有效成分,析出物能谱被铁基体的能谱信号所覆盖。并随模焊时间的延长,晶内碳化物以及沿晶界碳化物进一步聚集长大,使基体强韧性和晶界处性能大为弱化,从而导致冲击功明显下降。

4 结论

(1)钢板经长时模焊后板厚 1/2 处 -30℃ 冲击值

明显低于技术要求,说明在本试验条件下,14Cr1MoR 钢特厚板的极限冲击温度为 -30 ℃。

(2)14Cr1MoR 钢特厚板极限低温冲击韧性差的根本原因在于钢板长时模焊后碳化物在晶内和晶界处聚集长大,并趋向于球化,使基体强韧性和晶界处性能大为弱化,从而导致冲击功明显下降。

“十三·五”国家重点专项计划(2017YFB0305300)资助

参考文献

[1] 随广洲,莫焯强,孙亮,等. 14Cr1MoR 钢在高温硫环境中的失效行为[J]. 腐蚀与防护,2019,40(3):215-219.

[2] 任爱梅,冯振国,历金雁. 临氢设备用 14Cr1MoR 钢的焊接工艺研究[J]. 热加工工艺,2018(15):242-245.

[3] 杨海林,杨秀芹. 热处理工艺对 14Cr1MoR 钢的组织 and 性能的影响[J]. 金属热处理,2003,28(11):35-37.

[4] 柴宗鹏. 石油化工铬钼钢制压力容器技术条件的制定[D]. 兰州:兰州大学,2018.

[5] 薛峰,孟延军,崔会杰,等. 淬火温度对 14Cr1MoR 钢相变的影响[J]. 金属热处理,2018,43(2):122-126.

[6] 景财年,王作成,韩福涛,等. 热轧 Ti-IF 钢析出物研究[J]. 金属热处理,2006,31(1):79-82.

[7] 王明林,成国光,仇圣桃,等. 凝固过程中含铁析出物的析出行为[J]. 钢铁研究学报,2007,19(5):44-48+53.

[8] 陈斌,张启富,江社明,等. 热轧和退火后汽车用热镀锌 440MPa

级高强 IF 钢析出物分析[J]. 钢铁,2012,47(5):59-63.

[9] 阮玲慧. 临氢压力容器钢特厚板的工艺与组织性能研究[D]. 武汉:武汉科技大学,2015.

[10] Guo Z, Saunders N, Schillé J P, et al. Material Properties for Process Simulation[J]. Materials Science and Engineering A, 2009, 499(1-2):7-13.

[11] 薛峰,赵燕青,胡加佳,等. 热处理对 14Cr1MoR 钢析出物的影响[J]. 金属热处理,2017,42(1):24-26.

李祥兵(1985-),男,硕士(2013 年内蒙古科技大学),工程师,2010 年内蒙古工业大学(本科)毕业,压力容器用钢开发。E-mail: wqkjbyb@163.com

收稿日期:2020-01-20

尊敬的投稿作者:《特殊钢》现无网站投稿平台,如发现有伪造特殊钢投稿网站欺骗作者,请及时电话告知

地址:湖北省黄石市黄石大道316号、新冶钢-大冶特殊钢股份有限公司《特殊钢》杂志社

邮编:435001 电话:0714-6297386 6297313 投稿邮箱:E-mail: tsghs@sina.com