

# 冷却方式对 CB2 钢中 BN 相形态及力学性能的影响

马煜林, 刘越, 古金涛, 刘春明  
(东北大学材料科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

**摘 要:** 为研究冷却方式对新一代铁素体耐热钢中 BN 相形态及力学性能的影响,制备了含 B 质量分数为 0.012% 的 CB2 钢,经过 1 100 ℃奥氏体化后,分别进行了空冷和水冷.结果表明:经过奥氏体化的 CB2 钢随着冷却速度的增加,基体中 BN 相的尺寸随着减小,水冷试样的基体中出现尺寸为 600 nm 的 BN 相,并且试样的力学性能都得到了提升;空冷试样中 BN 相呈不规则块状,内部出现裂纹和碎裂现象,而水冷试样中 BN 相呈长方体型,结构紧实;冷却速度的增加,缩短了 CB2 钢基体中 BN 晶核长大阶段的时间,而过冷度的增大,使 BN 的形核率增加,因而在基体中形成弥散分布的细小 BN 相.

**关 键 词:** 铁素体耐热钢;CB2 钢;冷却方式;BN 相;微观组织

中图分类号: TG 142.73      文献标志码: A      文章编号: 1005-3026(2017)07-0955-05

## Effect of Cooling Mode on BN Phase Morphology and Mechanical Properties of CB2 Steel

MA Yu-lin, LIU Yue, GU Jin-tao, LIU Chun-ming  
(School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LIU Yue, E-mail: dbdx555@163.com)

**Abstract:** To study the effect of cooling mode on the BN phase morphology and mechanical properties of a new generation ferritic heat resistant steel, the CB2 steel with the B content of 0.012% after 1 100 ℃ austenitizing was carried out by the air-cooling and water-cooling treatment, respectively. The results showed that the size of the BN phase in the austenitized CB2 steel reduced with the increase of cooling rate. A BN phase with 600 nm size was observed in the water-cooled CB2 steel sample, associated with the increase of mechanical property. The BN phases were irregular blocks in an air-cooled sample, associated with internal cracks and fracture, while they were compact rectangles in a water-cooled one. Because the growth rate of BN nuclei increased with the increase of cooling rate and the nucleation rate of BN phase increased with the increase of supercooling degree, it was found that the finer BN phases were dispersed in the CB2.

**Key words:** ferritic heat-resistant steel; CB2 steel; cooling mode; BN precipitates; microstructure

火电厂中超临界和超超临界机组用的铁素体耐热钢,自 20 世纪 50 年代起在 9Cr 钢<sup>[1]</sup>的基础上经过合金化发展至今,已形成四代铁素体耐热钢体系.为了将工作温度提升至 650 ℃以上,欧洲 COST 项目<sup>[2]</sup>研究人员将 Co<sup>[3]</sup>元素引进铁素体耐热钢的成分设计中,并提高 B 元素质量分数至 0.01%,成功开发出了性能更优的 CB2 钢<sup>[4]</sup>,在最近的报道中<sup>[5]</sup>,CB2 钢已经应用在欧洲和美国

的超 620 ℃工作环境中. B 的添加可以追溯到上世纪 80 年代<sup>[6]</sup>第三代铁素体耐热钢的研发时期,当时只是微量的添加.欧洲 COST 项目研发的 CB2 钢中,质量分数 0.012% 的 B 元素在钢中主要有三种存在形式:一是固溶在基体中的 B,可以稳定板条状马氏体组织,起到固溶强化作用,但 B 元素在 α-铁素体中的固溶度极低,因此在凝固过程中在晶界处产生偏析<sup>[7]</sup>.二是晶界处偏析的

B 元素与 C 元素替换形成  $M_{23}(C,B)_6$  相,钉扎在晶界处,起到晶界强化的作用<sup>[8]</sup>,降低表面张力和晶界能,降低最小蠕变速率,提高蠕变寿命<sup>[9-10]</sup>. 三是基体中大部分的 B 与同为强偏析元素的 N 结合形成粗大的 BN 相,严重地破坏了材料的使用性能<sup>[11]</sup>. 研究报道<sup>[12]</sup>,9% Cr 系耐热钢在 1 150 ℃缓慢冷却时开始析出粗大的 BN 相,在 1 250 ℃时完全溶解,并且冷却速度对析出的 BN 形貌具有较大影响<sup>[13]</sup>. 因此,本文旨在研究 CB2 钢在充分奥氏体化后,不同的冷却条件对 BN 相形态及力学性能的影响,提出通过优化热处理制度细化 BN 相,达到提升性能的目的.

# 1 实验原料及方法

实验所用材料为中频感应炉冶炼制得,钢液在 1 650 ℃时浇注单铸试块,在底部取金相试样和拉伸试样,实验钢化学成分如表 1 所示.

表 1 主要元素的化学成分(质量分数)					
Table 1 Chemical components of the main elements (mass fraction)					
%					
C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
0. 11	0. 21	1. 07	0. 27	9. 81	1. 62
Co	B	N	V	P	S
1. 03	0. 012	0. 024	0. 2	0. 012	0. 003

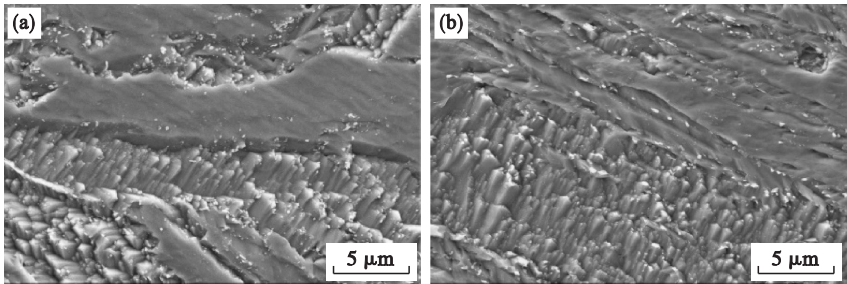


图 1 冷却方式对组织形貌影响  
Fig. 1 Effect of cooling mode on the microstructure of the CB2 steel  
(a)—空冷; (b)—水冷.

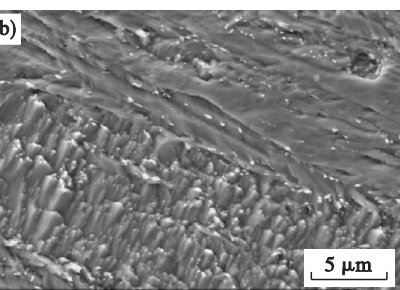
对空冷和水冷试样中萃取的析出相混合粉末进行 XRD 分析,如图 2 所示. 混合粉末主要为  $M_{23}C_6$ ,  $Fe_3O_4$  和 BN 相,少量含有 MX 相,这是由于成分中 9. 81% 的 Cr 元素参与析出了  $M_{23}C_6$  相,在基体中形成弥散分布的  $Cr_{23}C_6$  相,并且析出相含量较多. 在电解萃取过程中,基体中部分细小的  $Fe_3O_4$  颗粒混入电解液中并悬浮,因此在与铁渣分离时,残留在悬浮液中,混入混合粉末中. 通过 XRD 物相分析确认,基体中存在 BN 相,由于 B 质量分数仅为 0. 01% ,因此含量较少.

热处理制度为 1 100 ℃奥氏体化保温 4 h,空冷/水冷,以 110 ℃/h 的速度加热至 730 ℃保温 4 h,炉冷. 金相试样采用  $FeCl_3 + HCl +$  酒精混合溶液腐蚀金相组织,用 OLYMPUS DSX - 500 金相显微镜进行金相观察和分析. 通过电解法萃取基体中析出相,并进行 X 射线物相分析,电解液为 3. 6%  $ZnCl_2$ ,5% HCl 和 1% 柠檬酸的甲醇溶液,电流密度为 0. 05 A/cm<sup>2</sup>. 实验钢经过热处理后在 SANS 万能试验机上进行室温拉伸试验,拉伸试样按照《GB/T 228. 1—2010 金属材料拉伸试验》的规定制成拉伸试样(平行段的直径为 5 mm),应变速度为 0. 3 mm/min. 用 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电镜(SEM)观察微观组织和断口形貌,并进行能谱分析(EDS).

# 2 结果与讨论

## 2. 1 冷却方式对微观组织的影响

对空冷和水冷试样进行组织形貌观察如图 1 所示. 两种冷却方式的试样室温下基体组织均为板条状回火马氏体,组织致密,基体上弥散分布着细小的析出相. 与空冷试样相比,水冷试样晶粒内部的马氏体板条束较细,这是由于冷却速度大,过冷度增加,相变所发生开始和结束的温度下降明显,过冷度越大,晶粒会明显细化,奥氏体转变马氏体越彻底. 由于转变时间缩短,因此马氏体的板条束细小.



## 2. 2 冷却方式对力学性能的影响

表 2 为空冷和水冷试验拉伸性能及硬度数据,空冷和水冷试样的抗拉强度和屈服强度相差较小,是由于空冷和水冷试样均为  $\phi 12$  mm 的较细圆棒,实际冷却速度相差较小,并且随后 4 h 的 730 ℃高温回火使基体中的板条马氏体组织演变,位错密度显著降低,这是空冷和水冷试样性能相差较小的主要原因. 两组试样的抗拉强度达到 750 MPa,伸长率超过 18% ,断面收缩率接近 60% ,说明材料的综合性能较高,既有较高的强度

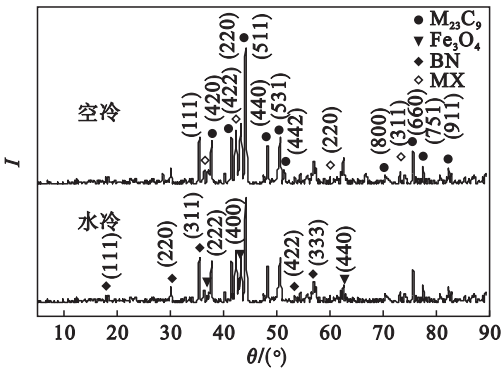


图 2 空冷和水冷试样混合粉末的 XRD 分析  
Fig. 2 XRD analysis of the CB2 samples by air cooling and water cooling

表 2 空冷和水冷试验拉伸性能及硬度					
Table 2 Tensile properties and hardness of the CB2 steels by air cooling and water cooling					
冷却方式	抗拉强度/MPa	屈服强度/MPa	延长率/%	断面收缩率/%	布氏硬度/MPa
空冷	755	610	22. 8	59. 13	220
水冷	765	610	18. 3	57. 96	235

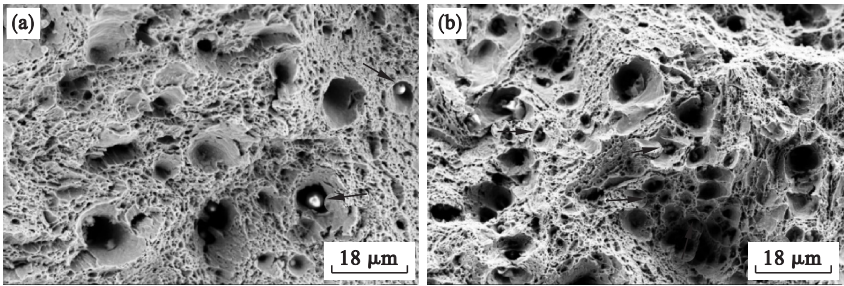


图 3 冷却方式对拉伸断口形貌影响  
Fig. 3 Effect of cooling mode on the morphology of tensile fracture of the CB2 steel  
(a)—空冷；(b)—水冷。

如图 4 所示,空冷试样中存在较多第二相颗粒,尺寸从 1 μm 到 5 μm 不等,如图 4a 所示,借助 BSE 成相对比,如图 4b 所示,发现第二相颗粒成分各异,通过 EDS 分析确认尺寸最大的析出相 3 为氧化铝成分,其次较小的是析出相 2 和析出相 4,为金属 Mn 颗粒,而尺寸最小的析出相 1 为 BN 成分,尺寸为 1~2 μm. 因此可知,正火试样韧窝中第二相主要为金属氧化物成分,并且尺寸较大,对材料的性能起到一定破坏作用.

由图 5 可知,水冷试样断口韧窝内的第二相颗粒较小,尺寸为 1 μm 左右,通过 BSE 对比发现,颗粒颜色有差异,则成分不同,通过对 EDS 的分析发现,图 5b 中深色颗粒为 BN 成分,并且尺寸较小,浅色颗粒主要为硫化锰和硫化铁的硫化物成分. 通过图 4 和图 5 的对比发现,试样的空冷和水冷对韧窝中析出相的尺寸和成分有较大影响,尤其是 BN 形态的影响.

又有较好的韧性和塑性. 为了进一步了解冷却速度对性能影响的作用机制,对拉伸断口进行了 SEM 分析,如图 3 所示.

从图 3 的对比断口形貌中发现,空冷和水冷试验的断口中都存在较多韧窝,在部分韧窝中有第二相颗粒存在,对比发现,空冷试样断口中的韧窝尺寸相对于水冷试样要大,韧窝尺寸越大,说明韧性越好,因此空冷试样的延长率较高,而水冷试样断口中存在较多细小韧窝,并且韧窝中含有尺寸较小的第二相颗粒,形成第二相强化机制,使水冷试样强度较高. 对韧窝中第二相颗粒进行了 BSE 和 EDS 分析,见图 4 和图 5.

### 2.3 冷却方式对 BN 形态的讨论

对比空冷和水冷试样基体和断口韧窝中 BN 相形貌如图 6 所示. 图 6 中空冷试样韧窝处 BN 相主要呈不规则块状(箭头所示),内部出现裂纹和碎裂现象,直径约为 1.5 μm. 通过 SEM 对腐蚀后的金相组织观察发现,基体中弥散分布着 BN 相,表面粗糙不平,内部有裂纹,说明 BN 相在空冷条件下形核并以非平面生长方式长大的,局部优先生长现象明显.

图 6 中水冷试样断口韧窝处的 BN 相呈长方体型,表面较粗糙不平,内部较为紧实,无碎裂现象,形貌上与空冷试样存在较大差异. 韧窝中 BN 相的直径约为 1 μm,相比空冷试样的 BN 尺寸较小,在三维尺寸上呈现出一维长度小于 1 μm 的现象. 通过 SEM 对未腐蚀的金相组织观察发现,基体中出现直径约 600 nm 的 BN 相,如图 6g 所示,说明冷却速度加大时,产生的过冷度大,所形



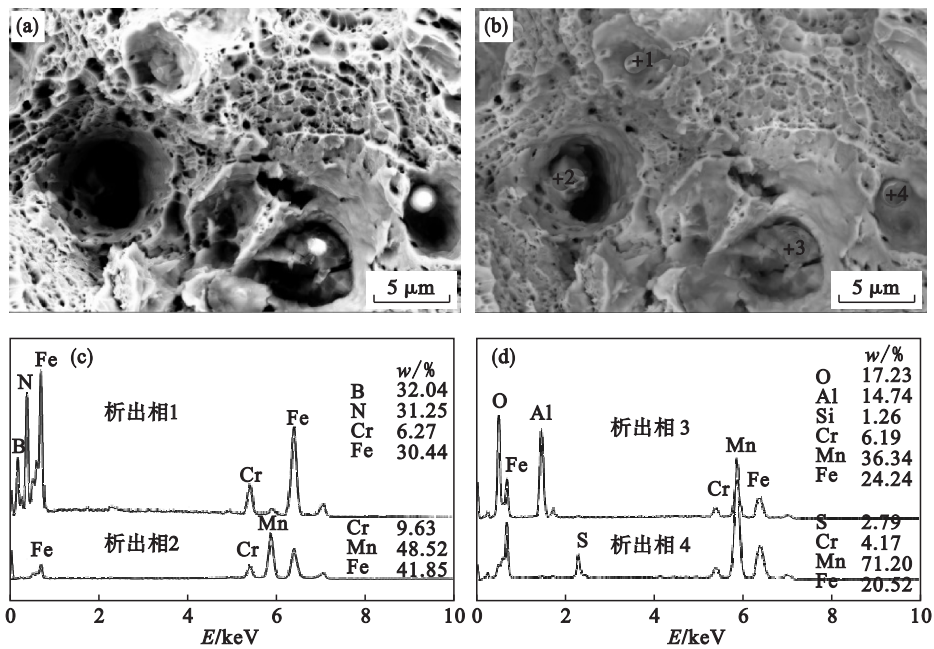


图 4 空冷试样断口韧窝中第二相能谱图  
Fig. 4 Diagram of the air-cooling sample fracture toughness in the second phase spectrum  
(a)—SEM; (b)—BSE; (c), (d)—EDS 分析.

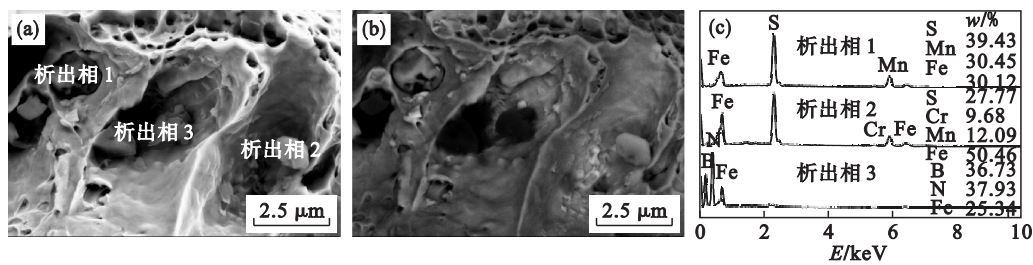


图 5 水冷试样断口韧窝中第二相能谱图  
Fig. 5 Diagram of the water-cooling sample fracture toughness in the second phase spectrum  
(a)—SEM; (b)—BSE; (c)—EDS 分析.

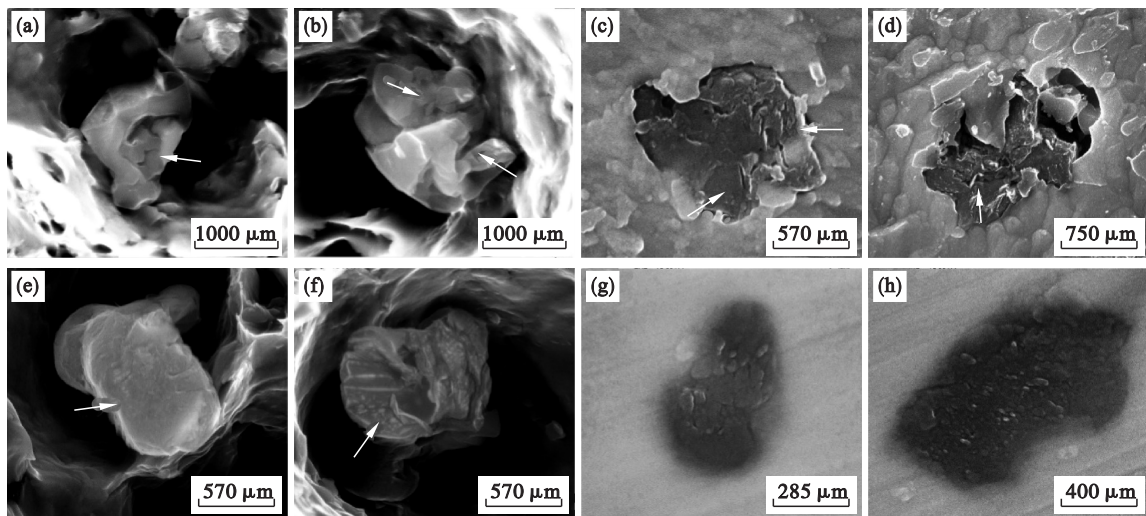


图 6 冷却方式对 BN 形态的影响  
Fig. 6 Effect of cooling mode on BN morphology in the CB2 steel  
(a), (b)—断口, 空冷; (c), (d)—金相, 空冷; (e), (f)—断口, 水冷; (g), (h)—金相, 水冷.

成的 BN 尺寸变小,弥散分布在基体中,因此,对材料的抗拉强度和屈服强度的提升起到促进作用.

有研究发现<sup>[14-15]</sup>,B 质量分数在 0.01% 左右时,钢中的 BN 相尺寸可达到 20 μm 以上,粗大的 BN 相对性能具有较强的破坏作用. 对空冷试样和水冷试样中 BN 形貌的研究对比,认为通过对冷却速度的调整,可以获得尺寸细小的 BN 相,可以有效提升拉伸性能. 钢液中 BN 相的生成经过形核和长大两个过程,在形核后的冷却过程中,随着冷却速度的增加,BN 晶核处于长大阶段的时间缩短,而过冷度的增大,导致形核率增加,因此在凝固末期,在晶界处会形成弥散分布的细小 BN 相,从而提升材料的抗拉强度和屈服强度. 铸态组织中的 BN 相在奥氏体化过程中发生了部分溶解,在缓慢冷却时发生了二次长大,并且出现局部优先生长的现象,因此出现 BN 形貌上的差异.

### 3 结 论

1) 经过奥氏体化的 CB2 钢随着冷却速度的增加,基体中 BN 相的尺寸减小,水冷试样的基体中出现尺寸为 600 nm 的 BN 相,并且试样的抗拉强度、屈服强度、断面收缩率和布氏硬度都得到了提高.

2) 空冷试样韧窝处 BN 相呈不规则块状,内部出现裂纹和碎裂现象,直径约为 1.5 μm. 水冷试样韧窝处 BN 相呈长方体型,结构紧实.

3) 冷却速度的增加,缩短了 CB2 钢基体中 BN 晶核长大阶段的时间,而过冷度的增大,使 BN 的形核率增加,因而在基体中形成弥散分布的细小 BN 相.

### 参考文献:

[ 1 ] Toshio F. Current progress in advanced high Cr ferrite steels for high-temperature applications [ J ]. *ISIJ International*, 1992,32(2):175-181.

[ 2 ] Kern T U, Mayer K H. Status of the material development for future steam turbines-achievements of COST522 [ C ]// Performance and Requirements of Structural Materials for Modern High Efficient Power Plants. Darmstadt,2005:6-11.

[ 3 ] Gustafson Å, Ågren J. Possible effect of Co on coarsening of  $M_{23}C_6$  carbide and orowan stress in a 9% Cr steel [ J ]. *ISIJ International*,2001,41(4):356-360.

[ 4 ] Kern T U, Staubli M, Scarlin B. The European efforts in material development for 650 °C USC power plants-OST522 [ J ]. *ISIJ International*,2002,42(12):1515-1522.

[ 5 ] Vanstone R, Chilton I, Jaworski P. Manufacturing experience in an advanced 9% CrMoCoVNbNB alloy for ultra-supercritical steam turbine rotor forgings and castings [ C ]// ASME Turbo Expo 2012: Turbine Technical Conference and Exposition. Copenhagen,2012:129-135.

[ 6 ] Strang A, Cawley J, Greenwood G W. Microstructural stability of creep resistant alloys for high temperature plant applications [ M ]. London: Institute of Materials,1998:135-142.

[ 7 ] Hättestrand M, Andrén H O. Boron distribution in 9% - 12% chromium steels [ J ]. *Materials Science and Engineering: A*, 1999,270(1):33-37.

[ 8 ] Abe F. Bainitic and martensitic creep-resistant steels [ J ]. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*,2004,8(3):305-311.

[ 9 ] Zielinska L A, Spiradek H K, Bryla K, et al. Boron in high chromium steels for USC steam power plant [ C ]//7th Power Generation in an Era of Climate Change. Glasgow,2007:489-498.

[ 10 ] Abe F, Tabuchi M, Tsukamoto S. Mechanisms for boron effect on microstructure and creep strength of ferritic power plant steels [ J ]. *Energy Materials*,2009,4(4):166-174.

[ 11 ] Wang Y, Bao Y, Wang M, et al. Precipitation behavior of BN type inclusions in 42CrMo steel [ J ]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*,2013,20(1):28-36.

[ 12 ] Sakuraya K, Okada H, Abe F. BN type inclusions formed in high Cr ferritic heat resistant steel [ J ]. *Energy Materials*, 2006,1(3):158-166.

[ 13 ] Golanski G, Slania J. Effect of different heat treatments on microstructure and mechanical properties of the martensitic Gx12CrMoVNbN9-1 cast steel [ J ]. *Archives of Metallurgy and Materials*,2013,58(1):25-30.

[ 14 ] Wang Y, Bao Y, Wang M, et al. Precipitation and control of BN inclusions in 42CrMo steel and their effect on machinability [ J ]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*,2013,20(9):842-849.

[ 15 ] 包汉生,傅万堂,程世长,等. T122 耐热钢中氮化硼 (BN) 化合物的探讨 [ J ]. *钢铁*,2005,40(10):68-71.

( Bao Han-sheng, Fu Wan-tang, Cheng Shi-chang, et al. An investigation on boron-nitride (BN) compound in T122 heat resistant steel [ J ]. *Iron and Steel*,2005,40(10):68-71. )