

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2018.01.009

正火对高 Cr 马氏体耐热钢组织和性能的影响

崔辰硕¹, 高秀华¹, 苏冠侨¹, 权秀²

(1. 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819; 2. 江苏淮安振达钢管企业有限公司, 江苏 淮安 223001)

摘 要: 通过光学显微镜、透射电镜(TEM)及扫描电镜(SEM)分析,研究了正火处理对高 Cr 马氏体耐热钢显微组织、力学性能及断裂机理的影响。结果表明,900~970℃正火后,晶粒尺寸十分细小,在10 μm以下。1060~1200℃正火晶粒尺寸迅速增长,1060℃正火晶粒尺寸约为33 μm。经过1060℃×2 h正火+760℃×3 h回火热处理后,室温和600℃高温拉伸屈服强度分别达到535 MPa和380 MPa,综合力学性能优良,而1060℃长时间正火对力学性能并无明显影响。1060℃×2 h正火+760℃×3 h回火热处理后得到破碎的晶粒细小回火马氏体组织,晶界上200~300 nm M₂₃C₆和晶内5~50 nm MX型弥散析出有效地阻碍位错运动,进而提高了材料力学性能。

关键词: 高 Cr; 马氏体; 正火; 析出强化; 力学性能

中图分类号: TG 335.3 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2018)01-0040-05

Effect of Normalizing on Microstructure and Properties of High Chromium Martensitic Heat Resistant Steels

CUI Chen-shuo¹, GAO Xiu-hua¹, SU Guan-qiao¹, QUAN Xiu²

(1. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;
2. Jiangsu Huaian Zhenda Steel Enterprise Co., Ltd., Huaian 223001, China. Corresponding author: GAO Xiu-hua, professor, E-mail: gaoxiuhua@126.com)

Abstract: Effect of normalizing heat treatment on microstructure, mechanical properties and fracture mechanism of high Cr martensitic heat resistant steel was investigated by optical microscopy, transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscope (SEM) analysis. The results show that after normalizing at 900~970℃, grain size is very small which is less than 10 μm. After normalizing at 1060~1200℃, grain size increases rapidly which is about 33 μm at 1060℃. After normalizing at 1060℃ for 2 h and tempering at 760℃ for 3 h, the excellent mechanical property can be achieved where the tensile yield strength at room temperature and high temperature at 600℃ is about 535 MPa and 380 MPa, respectively; while a longer normalizing time at 1060℃ has no obvious effect on mechanical property. Moreover, after normalizing at 1060℃ for 2 h and tempering at 760℃ for 3 h, mechanical properties can also be improved effectively by the fine grains of the tempered martensite, the precipitate of M₂₃C₆ with its size of 200~300 nm at the grain boundaries and the MX dispersion with its size of 5~50 nm inside grains.

Key words: high Cr; martensite; normalizing; precipitation strengthening; mechanical property

中国具有丰富的煤炭资源,以消耗煤炭为主的火力发电当前在电力供应中占有重要地位,2014年中国火力发电量占总发电量的75.20%,火力发电过程中产生的CO₂,SO₂等对环境污染带来了巨大压力。发展超临界(SC)和超超临界

(USC)火电机组,提高蒸汽参数对电厂锅炉效率的提高具有显著作用^[1-2]。

铬质量分数9%~12%马氏体耐热钢,具有强韧性匹配良好、热导性高、良好抗高温蠕变和抗热疲劳性能等特性^[3],成为高压锅炉的过热器和

再热器管及超超临界火电机组锅炉钢的主选材料^[4]。该类钢具有较多 Cr, Mo, V 等合金元素, 其强化机制主要是合金元素的固溶强化和合金碳氮化物的弥散强化, 该钢通过 TMCP 工艺热轧后组织不均匀, 性能不稳定, 通常的必要环节是进行正火 + 高温回火热处理。本文主要研究正火处理对高铬马氏体耐热钢显微组织、力学性能及断裂机理的影响。

1 实验方法

实验材料的化学成分(质量分数, %)为: C 0.10, Si 0.26, Mn 0.57, Cr 9.08, Mo 1.01, V 0.23, Ni 0.16, Nb 0.079, N 0.08, S 0.004, P 0.01, Al 0.01, Fe 余量。

坯料由 135 kg 真空感应炉熔炼并浇注, 切除冒口, 锻造成 100 mm × 100 mm 断面的坯料。在 ϕ 450 mm 两辊可逆式热轧试验机上进行轧制, 将坯料加热至 1 200 °C 充分奥氏体化, 然后经 10 道次变形, 压下规程: 100 → 90 → 78 → 64 → 50 → 38 → 29 → 23 → 18 → 14 → 12 mm。实验钢采用如下热处理制度进行正火与回火处理: 900 ~ 1 200 °C 正火 2 h 后空冷回火。由于(9% ~ 12%)Cr 耐热钢是火电机组用钢, 在 650 °C 左右高温环境下长期服役, 对经正火处理后的组织, 考虑其热强性和热稳定性, 通常采取高温回火处理以获取高位错密度的回火马氏体组织, 故选定 760 °C 回火 3 h 处理。

采用 DIL805A/D 型相变仪测定实验钢的相变点, 在 500 °C 以下快速加热, 500 °C 以上及从 1 200 °C 奥氏体化后进行冷却时速率均为 0.5 °C/s。热处理后制取金相试样, 根据 GB/T228—2002 制取拉伸试样, 在 WDW-300 电子万能试验机上进行, 并对 1 060 °C 正火 2 h + 760 °C 回火 3 h 热处理试样进行 500 ~ 650 °C 每间隔 25 °C 高温拉伸实验。根据 GB/T229—1994 制取 10 mm × 10 mm × 55 mm 的标准夏比 V 型缺口试样, 在冲击试验机 (Instron 9250HV) 测量 0 °C 的冲击韧性, 同时, 对 1 060 °C 正火 2 h + 760 °C 回火 3 h 热处理试样开展 0, -10, -20, -30, -40, -50, -60 °C 系列冲击实验, 并用扫描电镜 FEI Quanta-600 观察冲击试样断口组织形貌, 且配合能谱分析 (EDS) 以确定夹杂物颗粒化学成分。

将金相试样磨平、抛光后, 用腐蚀剂 (4 g CuSO₄, 20 mL HCl, 100 mL CH₃CH₂OH 组成的混合溶液) 腐蚀处理后, 采用 Leica DM 2500M 光学显微镜观察和分析。对 1 060 °C 正火 2 h +

760 °C 回火 3 h 热处理试样用电解双喷减薄方法, 制备透射电镜试样, 使用透射电镜 (TEM, FEI TecnaiG²F20) 观察微观结构和析出相形态。

2 实验结果与分析

2.1 实验钢的热膨胀曲线

实验钢的热膨胀曲线如图 1 所示, 可得奥氏体开始转变温度 A_{c1} 约为 823 °C, 转变结束温度 A_{c3} 约为 909 °C。观察曲线可知, 相变前后均呈现线性规律并没有发生额外的膨胀现象, 相变较为平稳。相变前的马氏体为体心立方结构与相变后的面心立方结构的奥氏体在比容上不同, 马氏体比容大于奥氏体, 因此会由于相变而引起体积变化, 在马氏体转变成奥氏体的过程中会发生体积收缩现象。另一方面, 会由于热效应引起体积变化, 如相变结束后随温度变化奥氏体线性膨胀。

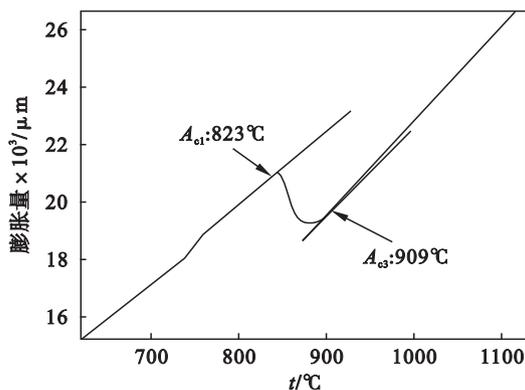


图 1 实验钢的膨胀曲线

Fig. 1 Thermal dilation curve of experimental steel

2.2 正火工艺对实验钢显微组织影响

实验钢热轧态和 900 ~ 1 200 °C 正火 2 h 显微组织如图 2 所示。图 2a 热轧组织晶粒呈现拉长的变形态。由图 2 可知, 正火温度为 900 °C 与 970 °C 时, 由于奥氏体化并不充分, 组织中存在大量的铁素体组织, 所以正火后得到的最终组织为细小马氏体 + 铁素体组织。1 060 ~ 1 200 °C 正火时, 奥氏体化都比较充分, 正火后得到的组织主要为板条马氏体。随着温度的升高, 奥氏体晶粒逐渐粗大, 正火后所形成板条马氏体也随着粗大化。因此, 1 060 °C 正火得到的细小均匀的板条马氏体, 高温回火后获得破碎的晶粒细小回火马氏体, 由板条马氏体和高密度位错及析出的沉淀物组成, 该组织既具有马氏体的强化效果, 又因马氏体高温回复形成的亚稳态多边形结构, 从而兼具热强性和热稳定性。

正火温度与奥氏体晶粒尺寸关系如图 3 所

示,由图可知 970 °C 以下正火,高 Cr 马氏体耐热钢晶粒尺寸非常细小,处于 10 μm 以下,且晶粒

大小随着正火温度的提高而增大,1 060 °C 以上发生明显长大,1 060 °C 时达到了 33 μm 左右.

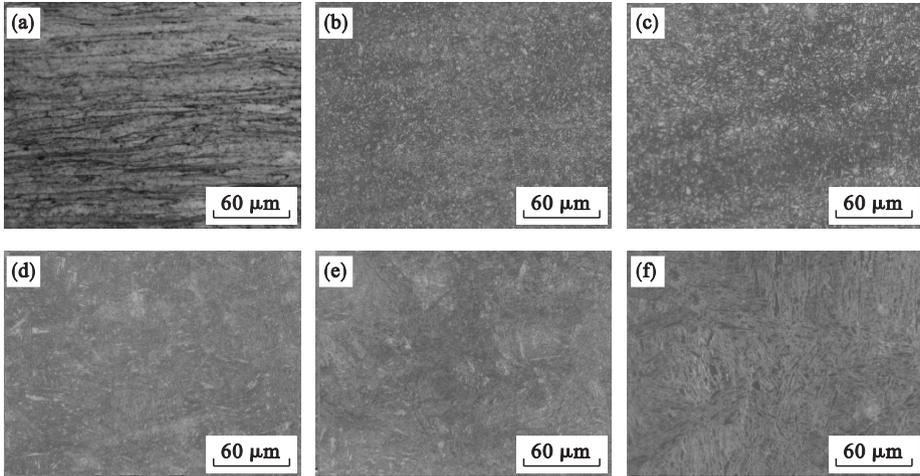


图 2 实验钢热轧和不同温度正火后的显微组织

Fig. 2 Microstructures of experimental steel after rolling and normalizing at different temperatures

(a)—热轧; (b)—900 °C; (c)—970 °C; (d)—1 060 °C; (e)—1 130 °C; (f)—1 200 °C.

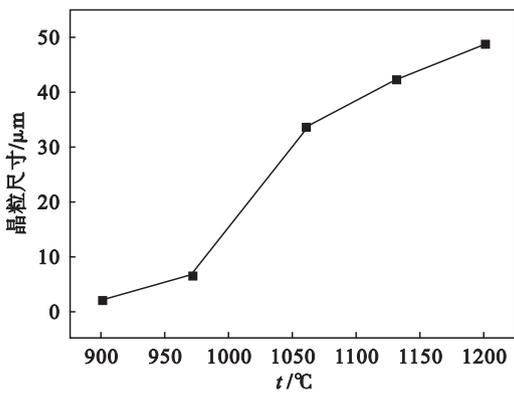


图 3 晶粒尺寸随温度变化曲线

Fig. 3 Curve of grain size varying with temperatures

2.3 正火工艺对耐热钢性能和断口形貌的影响

耐热钢在 900 ~ 1 200 °C 温度区间正火 2 h 并 760 °C 回火 3 h 后的力学性能如图 4 所示. 由图可知,随正火温度的上升,屈服和抗拉强度有相同的变化规律,在 900 ~ 970 °C 区间随正火温度的升高强度增加,分析认为晶粒度改变不大,主要由于固溶强化增强引起的. 970 ~ 1 130 °C 区间正火,强度随温度增加略有降低,分析认为是由于晶粒显著长大占主导抵消了固溶强化的效果. 实验钢经过 1 060 °C 正火处理并 760 °C 回火,结合图 5,室温和 600 °C 高温拉伸的屈服强度分别达到 535 MPa 和 380 MPa,表明实验钢 1 060 °C 正火处理强度性能良好. 随温度继续升高,1 200 °C 正火强度又有一定的升高,这是由于固溶强化和二次碳氮化物的析出数量增加,析出强化的作用使钢的强度再次增加,但是在晶界尺寸较大的链状碳化物弱化

晶界^[5]引起冲击韧性快速降低,导致强韧性不匹配,从而过高正火温度将会恶化综合力学性能. 延伸率的变化不明显,始终维持在 24% 左右,在 1 060 °C 正火室温和 600 °C 高温拉伸,其延伸率分别为 24.2% 和 33.6%.

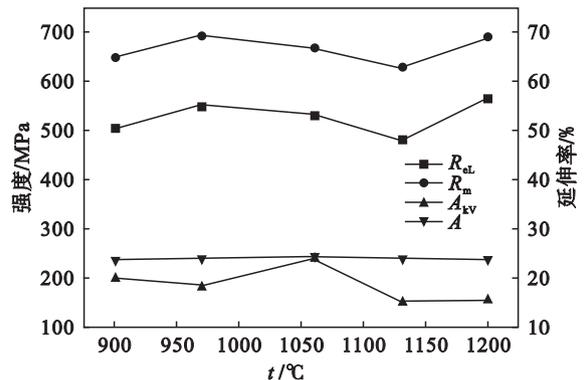


图 4 实验钢不同温度正火并 760 °C 回火拉伸性能

Fig. 4 Tensile properties of experimental steel after normalizing at different temperature and tempering at 760 °C

进行 500 ~ 650 °C 高温拉伸实验,结果如图 5 所示,由图可知,随着温度的升高,强度呈现下降趋势,延伸率逐渐升高,均能够较好地满足 ASME SA-213 标准性能要求.

与 1 060 °C 正火 2 h 对比,进行相同温度正火 12 h 之后共同进行 760 °C 回火 3 h 热处理,力学性能如表 1 所示. 从表中可以看出,正火时间对力学性能无显著影响. 研究发现,长时间正火能够对压缩量不足所产生的 δ 铁素体有消除改善作用^[6-7].

图 6 是实验钢不同正火温度 900 ~ 1 200 °C 并

760 °C 高温回火处理试样冲击断口微观形貌。由图 6a,6b 可知,该断口断裂方式表现为典型的韧性断裂,其中韧窝数量较多且深度较深,断面起伏较大,未出现平整的断面,而且数量越多,材料的韧性则越好,尤其 1 060 °C 时断口韧窝深度更大,说明马氏体耐热钢断裂前经过较大的塑性变形,冲击韧性良好。

表 1 实验钢的力学性能

Table 1 Mechanical properties of experimental steel

正火 时间/h	R_{eL} MPa	R_m MPa	$A/\%$	HV/MPa	A_{kv} (0 °C)/J
2	535	668	24.2	223	238
12	544	679	23.6	228	232

图 6c 为 1 200 °C 正火并 760 °C 高温回火处理试样,由图可知,韧窝较少且韧窝深度较浅,冲击韧性有一定程度下降。这是由于随正火温度的提高,碳化物大量溶解,对奥氏体晶粒长大的阻碍作用降低,晶粒发生粗化引起的。

从 1 060 °C 正火并回火处理试样断口韧窝中

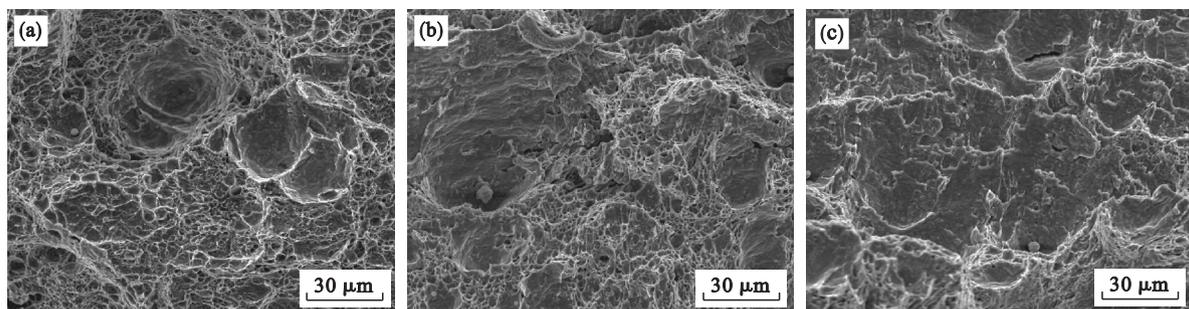


图 6 实验钢不同正火温度下冲击试样断口微观组织形貌

Fig. 6 Impact fractographies of experimental steel after normalizing at different temperatures

(a)—900 °C; (b)—1 060 °C; (c)—1 200 °C .

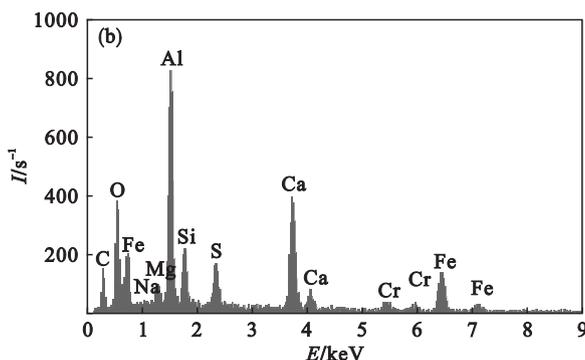
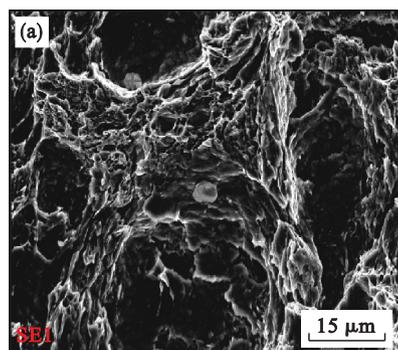


图 7 0 °C 时热处理试样夏比冲击断口夹杂物能谱分析

Fig. 7 EDX result for the inclusions of the test sample in Charpy impact test at 0 °C

(a)—夹杂物; (b)—能谱分析。

2.4 耐热钢析出相观察分析

图 8 为耐热钢经过 1 060 °C 正火 2 h + 760 °C 回火 3 h 处理后透射电镜下观察到的析出粒子形

能观察到夹杂物粒子,实验钢 0 °C 冲击断口中的韧窝底部颗粒状夹杂物的能谱分析如图 7 所示。通过能谱 (EDS) 分析,该韧窝底部夹杂物粒子是 $CaSO_4$, CaS , Al_2O_3 等。通常夹杂物的尺寸都比较大,将会超过裂纹形核的临界尺寸,从而影响基体连续性,是韧窝小孔形成的原因,从而影响实验钢韧性的提升。

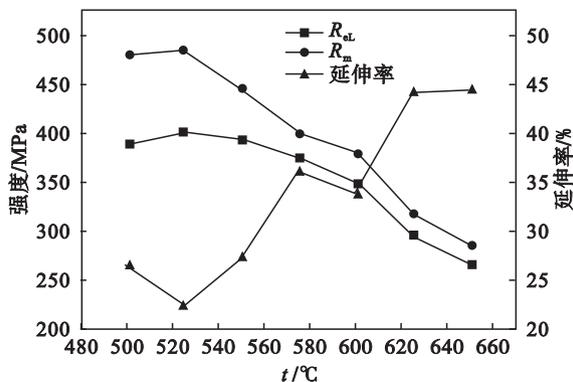


图 5 实验钢高温拉伸力学性能

Fig. 5 Tensile properties of experimental steel at high temperatures

貌及 EDX 能谱分析。由图可知,正火得到的马氏体组织破碎化,成为晶粒细小的回火马氏体。高 Cr 马氏体耐热钢经过高温回火热处理时,发生的

并不是板条马氏体解体的再结晶,而是通过高温回复来释放储存能^[8-9]。并且马氏体板条内部形成亚晶,并形成了完整度较高的位错网络,碳氮化物在晶界和晶内均有一定量的析出;同时,晶内还出现了位错网络与由碳化物钉扎造成的位错塞积现象。得到的回火马氏体组织具有显著强化效果:

过饱和的碳和置换固溶原子在马氏体中固溶强化作用;相变应变而引起的高位错密度与位错网络强韧化;细小马氏体板条与板条内的精细亚晶界引起细晶强化;回火析出的碳化物颗粒在马氏体组织中弥散分布的析出强化^[9]。

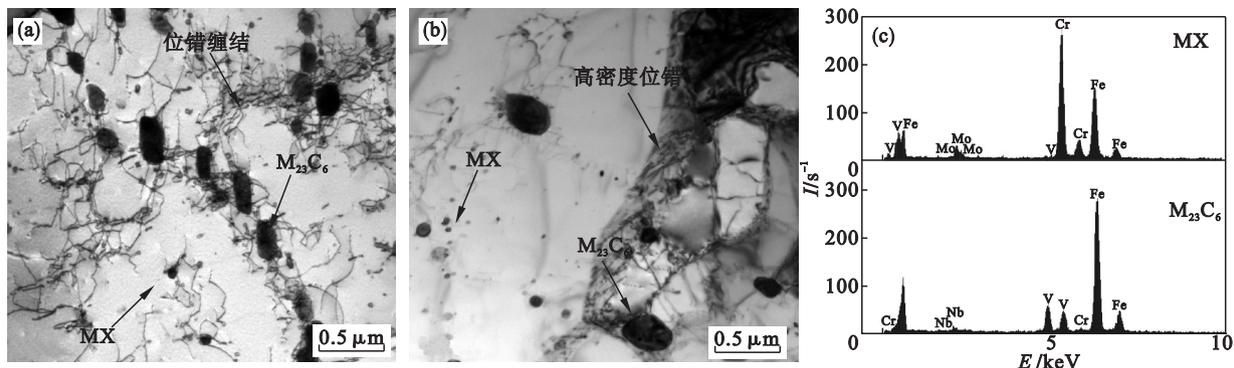


图 8 析出粒子的形貌及能谱分析

Fig. 8 Morphologies and EDX spectra of the precipitates

(a)一析出相与位错缠结形貌;(b)一晶界处位错形貌;(c)一能谱分析。

从 EDX 能谱分析可看出,有多种类型析出物产生,其中在晶界上的 200 ~ 300 nm M₂₃C₆ (M 以 Cr 为主)型析出物较大,而晶内 5 ~ 50 nm MX 型,以 NbC 和 VC 为主,而氮化物含量较少的析出物则细小弥散分布,有效地阻碍位错运动,起到析出强化效果。

3 结 论

1) 900 ~ 970 °C 温度区间正火后,晶粒尺寸十分细小,小于 10 μm。1 060 ~ 1 200 °C 正火晶粒尺寸迅速增长,1 060 °C 正火晶粒尺寸达到了 33 μm。热膨胀曲线相变前后均呈现线性变化,较为稳定。

2) 马氏体耐热钢经过 1 060 °C 正火 + 高温回火热处理后,室温和 600 °C 高温拉伸屈服强度分别达到 535 MPa 和 380 MPa,0 °C 冲击功达到 238 J,综合力学性能优良;900 ~ 1 200 °C 正火处理,强度和延伸率变化不明显,同时过高温 1 200 °C 正火显著恶化韧性,而 1 060 °C 过长时间正火对力学性能并无明显影响。

3) 1 060 °C 正火 + 高温回火得到破碎的晶粒细小回火马氏体组织,晶界上的 200 ~ 300 nm M₂₃C₆ (M 以 Cr 为主)和晶内 5 ~ 50 nm MX 型,以 NbC 和 VC 为主析出物弥散析出,有效地阻碍位错运动,进而提高了材料力学性能。

参考文献:

[1] Chatha S S, Sidhu H S, Sidhu B S. High temperature hot

corrosion behaviour of NiCr and Cr₃C₂-NiCr coatings on T91 boiler steel in an aggressive environment at 750 °C [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2012, 206(19): 3839 - 3850.

[2] Yoshizawa M, Igarashi M, Moriguchi K, et al. Effect of precipitates on long-term creep deformation properties of P92 and P122 type advanced ferritic steels for USC power plants [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 510(10): 162 - 168.

[3] Xu Y T, Wang M J, Wang Y, et al. Study on the nucleation and growth of Laves phase in a 10% Cr martensite ferritic steel after long-term aging [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 621: 93 - 98.

[4] 王崇斌, 褚育枫, 王煜, 等. 700 °C 超超临界机组锅炉过热器选材分析 [J]. *发电设备*, 2016, 30(3): 168 - 172. (Wang Chong-bin, Zhu Yu-feng, Wang Yu, et al. Materials selection for boiler superheater of 700 °C ultra supercritical Units [J]. *Power Equipment*, 2016, 30(3): 168 - 172.)

[5] Zheng H, Ye X N, Li J D. Effect of carbon content on microstructure and mechanical properties of hot-rolled low carbon 12Cr - Ni stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2010, 527(27/28): 7407 - 7412.

[6] Alkan G, Chae D, Kim S J. Effect of δ ferrite on impact property of hot-rolled 12Cr - Ni steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 585(1): 39 - 46.

[7] Gutiérrez N Z, De Cicco H, Marrero J, et al. Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9% Cr 1% MoVNb ferritic-martensitic steel: influence on creep performance [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(12): 4019 - 4029.

[8] Shen Y Z, Shang Z X, Xu Z Q, et al. The nature of nano-sized precipitates in ferritic/martensitic steel P92 produced by thermomechanical treatment [J]. *Materials Characterization*, 2016, 119: 13 - 23.

[9] 乔志霞, 刘永长. 低合金超高强度钢中的相变及组织控制 [J]. *金属热处理*, 2015, 40(1): 12 - 22. (Qiao Zhi-xia, Liu Yong-chang. Phase transformation and microstructural control of low alloyed ultra-high strength steels [J]. *Heat Treatment of Metals*, 2015, 40(1): 12 - 22.)