

doi :10.3969/j.issn.1005-3026.2016.07.008

温度对 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢组织及力学性能的影响

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

摘 要:对 X12CrMoWVNbN10-1-1 耐热钢进行了 300~600 ℃ 之间的高温力学试验,利用 OM、SEM 与 TEM 观察分析各温度下材料的微观组织及断口形貌,研究了温度对材料组织及高温力学性能的影响.结果表明:随温度升高,300~400 ℃ 析出的脆性 M_3C 相的数量和尺寸不断增加,且出现偏聚,析出强化和形变强化作用逐渐增强;塑性变形中,脆性相 M_3C 处更容易出现应力集中,裂纹的产生、扩展更快,更易断裂,材料的塑性随之下降.400~600 ℃,碳化物发生转变, M_3C 相快速重熔分解, M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 开始析出,使得析出相的数量和尺寸下降,强化作用减弱;同时,动态回复作用越来越强,材料的强度快速下降,塑性快速上升.

关 键 词: X12CrMoWVNbN10-1-1 钢;力学性能;显微组织;析出相;原位转变机制

中图分类号: TG 142.1 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2016)07-0946-05

Effect of Temperature on Microstructure and Mechanical Properties of X12CrMoWVNbN10-1-1 Steel

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

Abstract: The high temperature mechanical tests of X12CrMoWVNbN10-1-1 heat-resistant steel were carried out with the different testing temperature in the range of 300~600 ℃. The microstructure and fracture morphology of the samples at different temperature tests were analyzed using OM, SEM and TEM. Effect of temperature on the microstructure and high temperature mechanical properties was studied. The results showed that when the testing temperature increased in the range of 300~400 ℃, the quantity and size of brittle M_3C carbides gradually increased and the segregation became more significant, resulting in an increase of precipitation strengthening and work hardening. For plastic deformation stage, the stress concentration and cracks were more prone to appear around M_3C carbides during deformation. The plasticity slowly decreased with temperature. When the temperature increased between 400 ℃ and 600 ℃, it was found that the carbides started to transform, M_3C carbides decomposed rapidly, M_7C_3 and $M_{23}C_6$ carbides gradually precipitated and the quantity of precipitations began to decrease, which resulted in a decrease of strengthening ability. Meanwhile, dynamic recovery became more significant and led to a dramatic decrease of strength and rapid increase of plasticity.

Key words: X12CrMoWVNbN10-1-1 steel; mechanical properties; microstructure; precipitated phase; in-situ transformation mechanism

X12CrMoWVNbN10-1-1 耐热钢被广泛用于制造超超临界汽轮机转子、主蒸汽阀体及燃气涡轮盘等大型铸锻件,是典型的(9%~12%)Cr

(质量分数)耐热钢,它的热膨胀系数低、热导率高、高温蠕变性能及耐腐蚀性能好,600 ℃左右具有较高的持久强度,被广泛用于制造超超临界发

电机的高温服役部件,如汽轮机组中高压转子、蒸汽阀体等大型铸锻件^[1]。但在实际应用中发现,400℃时的 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢的伸长率低于室温,塑性较差,这显然不利于实际生产中 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢在更宽温度范围内的广泛应用,为生产埋下了安全隐患。

目前,国内外许多研究学者纷纷针对 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢的热处理工艺、组织转变等方面进行了研究。杨钢等^[2]研究了淬火和回火冷却速度对该钢室温力学性能的影响。Chilukuru^[3]对该钢 650℃长期高温蠕变过程中碳氮化物的析出与粗化对蠕变强度的影响进行了研究。Götz 等^[4]研究了受热过程对该钢中强化相析出的影响。Tao 等^[5]研究 570℃以上的高温回火对该钢的析出相的析出行为的影响。但是对于 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢在 400℃左右的温度范围内的力学性能变化研究较少。本文对 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢在 300~600℃间进行力学试验,并观察分析各温度拉伸试样的微观组织,探讨温度对 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢力学性能和组织的影响。

1 实验材料及方法

实验所用的 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢取自超超临界汽轮机蒸汽阀体,其化学成分如表 1 所示。该阀体是经碱性电炉熔炼、钢包精炼以及真空感应炉精炼后,于 1560℃左右浇注成铸件,再经过热处理后生产的。热处理工艺为 1050℃退火炉冷+1100℃正火风冷+740℃回火。

表 1 实验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of steel(mass fraction)

%					
C	Cr	Mo	W	V	Nb
0.14	9.29	0.93	0.94	0.20	0.05
Ni	Mn	Si	N	S	P
0.59	0.64	0.30	0.05	0.006	0.013

从实验材料上切取 $\phi 5\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ 的拉伸试样,分别在 300、350、400、450、500、600℃的高温条件下在 SANS 万能试验机上进行拉伸试验。高温瞬时拉伸试验按照《GB/T4338—2006 金属材料高温拉伸试验》规定的标准,均以 $2\times 10^{-4}\text{ s}^{-1}$ 的应变速率进行。高温瞬时拉伸时,首先以 10℃/min 将拉伸试样加热到试验温度,并在该温度下保温 1 h 后进行单向拉伸。然后,对拉伸后的

试样进行断口形貌观察,并在断口附近截取试样进行显微组织观察分析。

试样经 400#~2000# 砂纸依次打磨,并抛光后,用 5 g FeCl₃、25 mL HCl 和 25 mL 乙醇的混合溶液腐蚀。金相组织在 OLYMPUS DSX500 金相显微镜下观察,扫描组织及拉伸断口的观察在 Zeiss Ultra Plus 场发射扫描电镜上进行。在离断口约 5 mm 处沿横断面截取 0.5 mm 的薄片后磨至 50 μm 厚,冲出 $\phi 3\text{ mm}$ 的圆片,采用双喷电解抛光法进行减薄,制成 TEM 试样。电解液为 95% CH₃COOH 和 5% HClO₄ 的混合溶液(体积分数),电解温度在 -30℃以下。TEM 观察在 FEI Tecnai G20 透射电镜上进行。

2 结果与讨论

2.1 高温力学性能

X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢的高温拉伸试验结果如图 1 所示。从图 1 可以看出,试验温度范围内,400℃以下时,材料强度下降缓慢,甚至于抗拉强度在 350℃时还有轻微的升高,随温度升高,强度下降的速率逐渐加快。和强度值的变化不同,300~600℃范围内,随着温度的升高,材料的伸长率先下降而后快速升高,400℃时伸长率为 14.2%,达到最低。

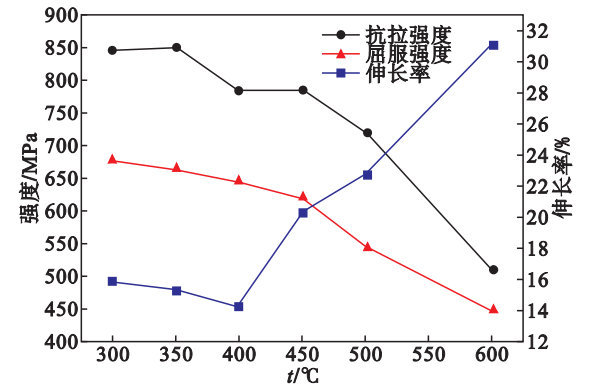


图 1 试验钢的强度和塑性随温度变化
Fig. 1 Temperature dependence of strength and plasticity of steel

X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢部分温度下拉伸断口的形貌见图 2,在试验温度范围内,材料的断裂方式均为韧性断裂,断口上分布大量的韧窝。300℃和 400℃试样断口中韧窝细小密集,但 300℃试样中有部分大尺寸韧窝出现,说明韧性较好。温度升至 500℃以后,韧窝尺寸增加明显,说明韧性逐步提升。拉伸断口和材料塑性的变化有很好的对应关系。

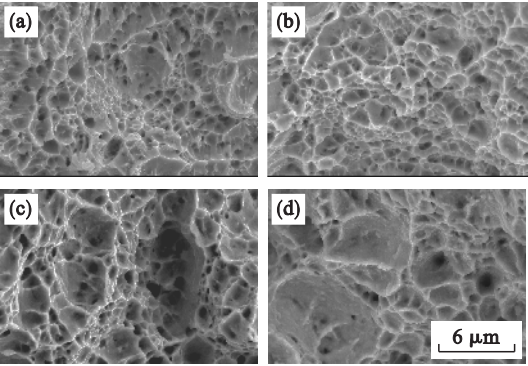


图 2 实验钢在不同温度拉伸后断口的 SEM 照片
Fig. 2 SEM of fracture surface for steel tensile tested at different temperatures

(a)—300 °C ; (b)—400 °C ; (c)—500 °C ; (d)—600 °C .

2. 2 不同温度拉伸试样的显微组织

X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢在各温度下拉伸后的 SEM 组织如图 3 ,图 4 所示. 由图 3 总体看来 ,随着温度的升高 ,碳化物的数量有明显的增多 ,碳化物的尺寸也逐渐增大 ,并且碳化物开始逐渐偏聚. 图 3d 是图 3c 中 *M* 点的 EDS 能谱 ,根据能谱分析结果 ,该析出相含有大量的 Fe 元素及少量 Cr 元素 ,通过 Tao 等^[5] 对 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 中碳化物的研究发现该析出相可能是富 Fe 的 M_3C 碳化物.

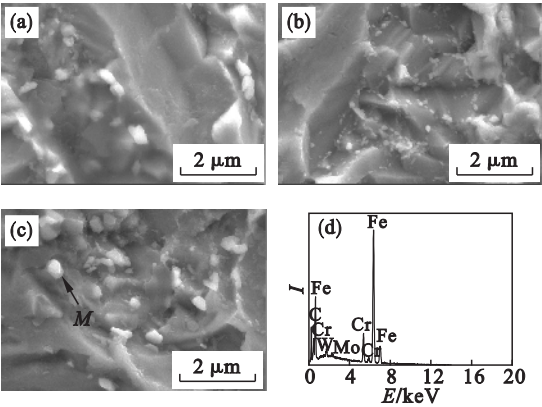


图 3 实验钢各温度下拉伸后的显微组织
Fig. 3 Microstructure of steel tensile tested at different temperatures

(a)—300 °C ; (b)—350 °C ; (c)—400 °C ;
(d)—*M* 点的 EDS 能谱.

从图 4 可以看出 ,与低于 400 °C 拉伸的试样相比 ,400 °C 以上温度拉伸试样的析出相的尺寸相对更小 ;并且 ,随着温度的升高 ,析出相的含量缓慢下降 ,其尺寸也有下降趋势. 图 4d 是图 4c 中 *N* 点的 EDS 能谱 ,该谱图显示的合金元素为析出相 $(Cr, Fe, Mo, W)_{23}C_6$,因而推断 *N* 点所对应的块状析出相可能是 $M_{23}C_6$ 碳化物.

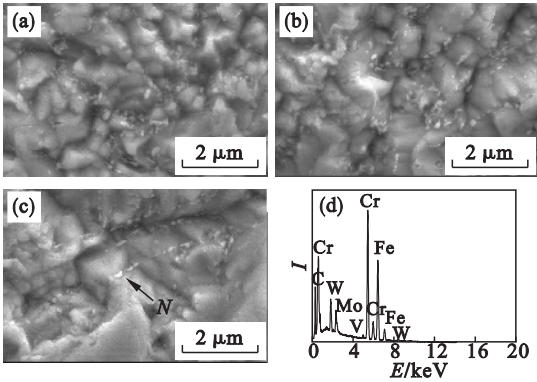


图 4 实验钢各温度下拉伸后的显微组织
Fig. 4 Microstructure of steel tensile tested at different temperatures

(a)—450 °C ; (b)—500 °C ; (c)—600 °C ;
(d)—*N* 点 EDS 能谱.

为进一步明确基体中析出相的种类、形态等 ,有必要对 X12CrMoWVNbN10 - 1 - 1 钢进行 TEM 观察分析. 图 5 图 6 是 400 °C 及 600 °C 拉伸样品的分析结果. 从图 5 中可以看出 ,基体中分布着较多的链状 M_3C 碳化物和少量细杆状的 M_7C_3 两种碳化物. 从图 6 可以看出 ,600 °C 拉伸试样中主要析出呈链状分布的 $M_{23}C_6$ 相.

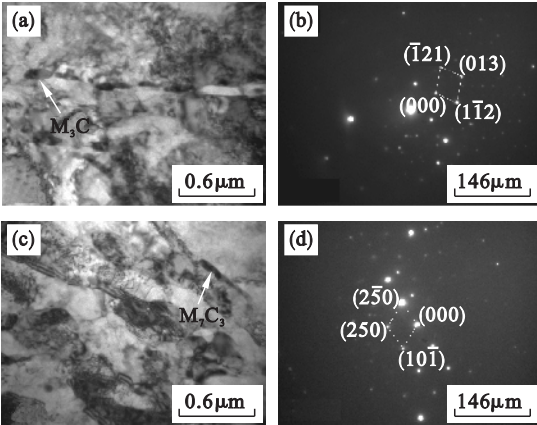


图 5 400 °C 拉伸后的实验钢试样析出相的 TEM 分析
Fig. 5 TEM analyses of precipitations in steel tensile tested at 600 °C

(a) (c)—明场像 ; (b) (d)—SAED 图谱.

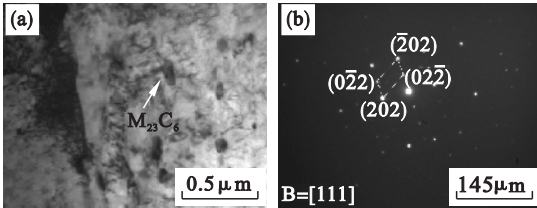


图 6 600 °C 拉伸实验钢试样中 $M_{23}C_6$ 相的 TEM 分析
Fig. 6 TEM analyses of $M_{23}C_6$ in steel tensile tested at 600 °C

(a)—明场像 ; (b)—SAED 图谱.

3 机理讨论

析出相析出的顺序取决于钢中的化学元素、合金元素的扩散速率以及形核的难易等因素，X12CrMoWVNbN10-1-1 钢经不同的热处理后，会有 M_3C 、 M_7C_3 、 $M_{23}C_6$ 、 M_2N 等碳氮化物析出。X12CrMoWVNbN10-1-1 钢在淬火或正火后的冷却过程中，自回火时首先主要形成细小弥散的六方结构的 M_3C 脆性相（图 3c 中 M 点主要为 Fe），400 °C 以下保温时，主要析出的依然是受 C 原子扩散影响的 M_3C 相，但随温度的升高，基体中有更多的 M_3C 相析出并且其尺寸逐

渐长大，其含量在 400 °C 时达到最大。400 °C 以上时， M_3C 相重熔，C 元素被释放，这些 C 元素与扩散到渗碳体上的 Cr 元素反应，但 M_7C_3 相是立方结构的碳化物，与 M_3C 相的结构不同，大量的 M_7C_3 相在铁素体与渗碳体的界面上只能独立形核、析出、长大^[7-8]。 M_7C_3 相在 500 °C 左右时，主要析出亚稳态碳化物，温度进一步升高，更多的元素 Cr 向 M_7C_3 相中扩散，由于 M_7C_3 相与 $M_{23}C_6$ 相有类似的立方结构且主要构成元素 Cr 含量也相近，最终， M_7C_3 相以原位转变机制转变成 $M_{23}C_6$ 相（M 主要为 Cr）^[9]。图 7 所示为碳化物转变示意图。其他研究者如 Thomson^[10] 对这种碳化物转变有过详细的报道。

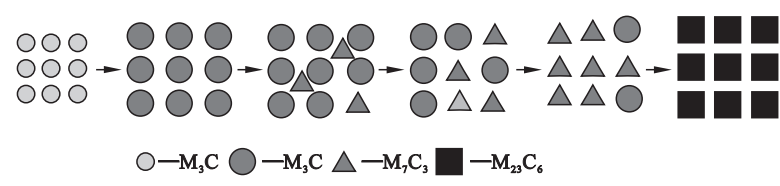


图 7 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢中析出相的转变示意图
Fig. 7 Schematic of precipitation transformation in X12CrMoWVNbN10-1-1 steel

400 °C 以下，塑性变形中，随着温度升高，析出的脆性 M_3C 相的数量和尺寸不断增加，使其对位错的钉扎作用越来越强，纵然位错绕过这些 M_3C 相颗粒，也会在 M_3C 相周围留下大量的位错环，这些大量塞积的位错彼此间相互缠结、交割，形成位错网（见图 8 中箭头所示），固定割阶等障碍。这些障碍同样使得位错运动的阻力越来越大，引起材料变形抗力的增强。同时，随温度升高，脆性的 M_3C 相数量增多且偏聚，使得局部区域 M_3C 相的密度更大，且位错网也使得这些区域的析出相周围更容易产生应力集中，此处的应力能够更快地超过 M_3C 相与基体间的结合力，加剧了界面被拉开或者析出相颗粒折断而形成微孔的过程，这些微孔快速的扩展、连接，材料将断裂得更快。

400 °C 以上， M_3C 相迅速重熔，但 M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 相的形成受 C、Cr 扩散的影响，因为保温时间较短， M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 的析出相对缓慢。随着温度升高，析出相的数量逐渐下降，但同时，位错的运动性能却在增加，使得原本被析出相牢牢钉扎的位错更容易脱钉，发生滑移。所以，随温度升高，位错与析出相间以及位错间的交互作用减弱，强化作用越来越弱。同时，高温阶段动态回复作用大大增强，这是因为 α -Fe 具有高的层错能，位错的攀移和交滑移极易进行，使得位错从结点和位错网的解脱更加容易，异号位错在新滑移面上相遇而发生抵消重排等作用加强。随温度升高，强化作用迅速下降，动态回复作用的加强，导致 400 ~ 600 °C 材料强度迅速下降，塑性快速上升。

4 结 论

- 1) 300 ~ 600 °C 范围内拉伸试验表明，随温度升高，X12CrMoWVNbN10-1-1 钢的伸长率先缓慢下降而后快速升高，400 °C 时伸长率最低。
- 2) 从拉伸断口图像可以看出，断裂方式均为韧性断裂。随温度升高，400 °C 以下时，韧窝逐渐变浅、尺寸减小；高于 400 °C，韧窝逐渐变深、尺寸变大，400 °C 时，韧窝最浅且尺寸最小。
- 3) 300 ~ 400 °C，随温度升高，析出的脆性 M_3C 相的数量和尺寸不断增加，且出现偏聚，使

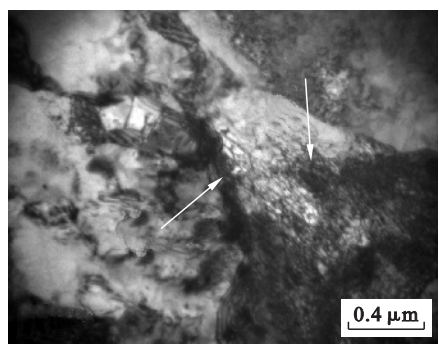


图 8 实验钢 400 °C 拉伸后基体的 TEM 照片
Fig. 8 TEM micrograph of steel tensile tested at 400 °C

得析出强化及形变强化作用增强 ,材料的强度和塑性下降.

4) 400 ~ 600 ℃ 之间 ,随温度升高 , M_3C 相快速重熔 , M_7C_3 及 $M_{23}C_6$ 相析出缓慢 ,析出相的数量下降 ,强化作用减弱 ,动态回复起主要作用 ,材料的强度快速下降 ,塑性快速上升.

参考文献：

[1] Thomson R C ,Miller M K. The partitioning of substitutional solute elements during the tempering of martensite in Cr and Mo containing steels [J] . *Applied Surface Science* ,1995 , 87/88 :185 – 193.

[2] 杨钢 ,杨沐鑫 ,王昌 ,等. 冷却速度对 X12CrMoWVNbN10 – 1 – 1 耐热钢的力学性能影响 [J]. 钢铁研究学报 , 2011 , 28 (3) :17 – 21.

(Yang Gang ,Yang Mu-xin ,Wang Chang ,et al . The effect of cool speed on mechanical properties of X12CrMoWVNbN10-1-1 heat resistant steel [J] . *Journal of Iron and Steel Research* 2011 , 28 (3) :17 – 21.)

[3] Chilukuru H ,Durst K ,Wadekar S ,et al. Coarsening of precipitates and degradation of creep resistance in tempered martensitic steels [J]. *Materials Science and Engineering :A* , 2009 , 510/511 :81 – 87.

[4] Götz G ,Blum W. Influence of thermal history on

precipitation of hardening phases in tempered martensitic 10%Cr-steel X12CrMoWVNbN 10-1-1 [J]. *Materials Science and Engineering :A* ,2003 , 348(1) :201 – 207.

[5] Tao X G ,Gu J F ,Han L Z. Characterization of precipitates in X12CrMoWVNbN10-1-1 steel during heat treatment [J]. *Journal of Nuclear Materials* ,2014 , 452 :557 – 564

[6] Janovec J ,Svoboda M ,Blach J. Evolution of secondary phases 12% Cr steel during quenching and tempering [J]. *Materials Science and Engineering :A* ,1998 , 249 :184 – 189.

[7] 符长璞 , 憨勇. 20Cr1MoVNbNB 钢回火过程的原子扩散控制 [J]. 金属学报 ,1993 , 29(3) :131 – 135.

(Fu Chang-pu , Han Yong. Atomic diffusion of 20Cr1MoVNbNB steel during tempering [J] . *Acta Metallurgica Sinica* ,1993 , 29(3) :131 – 135.)

[8] Inoue A ,Masumoto T. Carbide reactions ($M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$) during tempering of rapidly solidified high carbon Cr-W and Cr-Mo steels [J]. *Metallurgical Transactions A* ,1980 , 11 :739 – 747.

[9] Godden M J ,Beech J. The M_2C to M_6C transformation in steels containing molybdenum [J]. *ISIJ International* ,1970 , 208 :168 – 73.

[10] Thomson R C ,Bhadeshia D H. Carbide precipitation in 12CrMoV power plant steel [J]. *Metallurgical Transactions A* ,1992 , 23 :1171 – 1179.

(上接第 945 页)

[5] Reddy I S ,Shevade S ,Murty M N. A fast quasi-Newton method for semi-supervised SVM [J]. *Pattern Recognition* , 2011 , 44(10/11) :2305 – 2313.

[6] Zhong W ,He J Y ,Harrison R ,et al. Clustering support vector machines for protein local structure prediction [J]. *Expert Systems with Applications* ,2007 , 32(2) :518 – 526.

[7] Tang Y C ,Jin B ,Zhang Y Q. Granular support vector machines with association rules mining for protein homology prediction [J]. *Artificial Intelligence in Medicine* ,2005 , 35 (1) :121 – 134.

[8] Wang W J ,Xu Z B. A heuristic training for support vector regression [J]. *Neurocomputing* ,2004 , 61(1/2/3/4) :259 – 275.

[9] Cheng S X ,Shih F Y. An improved incremental training

algorithm for support vector machines using active query [J]. *Pattern Recognition* ,2007 , 40(3) :964 – 971.

[10] 郭虎升 ,王文剑. 动态粒度支持向量回归机 [J]. 软件学报 , 2013 , 24(11) :2535 – 2547.

(Guo Hu-sheng ,Wang Wen-jian. Dynamical granular support vector regression machine [J] . *Journal of Software* ,2013 , 24 (11) :2535 – 2547.)

[11] Collobert R ,Bengio S. SVMtorch :support vector machines for large-scale regression problems [J]. *Journal of Machine Learning Research* ,2001 , 1(2) :143 – 146.

[12] 王敏. 基于神经网络的基金净值预测研究 [D]. 天津 :天津大学 ,2008.

(Wang Min. Predicting research net value of fund based on neural network [D]. Tianjin :Tianjin University ,2008.)