

DOI: 10.11973/jxgccl202310014

正火冷却方式对 9%Cr 铁素体耐热钢组织与力学性能的影响

马廷威^{1,2}, 王玉红¹, 郝宪朝³, 王平², 张宇博¹

(1. 营口理工学院, 营口 115014; 2. 东北大学, 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110819;
3. 中国科学院金属研究所, 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室, 沈阳 110016)

摘要: 采取油冷和水冷 2 种冷却方式对 9%Cr 铁素体耐热钢进行正火处理, 再进行回火, 研究了正火冷却方式对该钢组织和力学性能的影响。结果表明: 与水冷相比, 油冷处理后试验钢的马氏体板条宽度较大, 位错密度较小, 晶界上析出的 $M_{23}C_6$ 碳化物尺寸较小; 与水冷相比, 油冷处理后试验钢的屈服强度、抗拉强度、断后伸长率以及上平台冲击吸收功分别提高了 9.3%, 4.7%, 6.1%, 5.4%, 韧脆转变温度降低了 17.7 °C, 拉伸性能和冲击性能提高。

关键词: 冷却方式; 9%Cr 铁素体耐热钢; 力学性能; 显微组织

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2023)10-0085-06

Effect of Normalizing Cooling Method on Microstructure and Mechanical Properties of 9%Cr Ferritic Heat Resistant Steel

MA Tingwei^{1,2}, WANG Yuhong^{1,2}, HAO Xianchao³, WANG Ping², ZHANG Yubo¹

(1. Yingkou Institute of Technology, Yingkou 115014, China;

2. Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

3. CAS Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

Abstract: The 9%Cr ferritic heat resistant steel was normalized by oil cooling and water cooling, and then was tempered. The effects of normalizing cooling methods on the microstructure and mechanical properties of the test steel were studied. The results show that compared with those by water cooling, the strip width of the martensitic slats of the test steel by oil cooling was larger, the dislocation density was smaller, and the size of $M_{23}C_6$ carbide precipitated on the grain boundary was smaller. Compared with those by water cooling, the yield strength, tensile strength, percentage elongation after fracture and impact absorption work on the upper platform of the test steel by oil cooling increased by 9.3%, 4.7%, 6.1%, 5.4%, respectively, and the tough-brittle transition temperature was reduced by 17.7 °C; the tensile properties and impact properties were enhanced.

Key words: cooling method; 9%Cr ferritic heat resistant steel; mechanical property; microstructure

0 引言

9%~12%(质量分数,下同)Cr 高强韧耐热钢

具有良好的导热性^[1]、较高的中温强度^[2-5]、较低的氢脆敏感性^[6]和辐照肿胀率^[7], 常用于制造火电和核电结构部件, 是第四代钠冷快堆包壳的候选材料。核电用结构材料在服役中需要面临辐射、高温等恶劣的环境条件, 为保证核电设备安全, 材料的拉伸性能和冲击性能需要满足更高的要求。目前常用的改善 9%Cr 钢力学性能的方法是进行热处理(正火加高温回火)和合金化^[8-10]。9%Cr 钢热处理的研究

收稿日期: 2022-09-26; 修订日期: 2023-08-11

基金项目: 营口理工学院 2022 年大学生创新创业项目(X202214435027)

作者简介: 马廷威(1978—), 男, 辽宁辽阳人, 副教授, 博士

通信作者: 郝宪朝副研究员; 王平教授

主要集中在正火温度和回火温度对晶粒尺寸、马氏体板条和位错等的影响,及其如何提高钢的力学性能上^[11-12]。奥氏体化后的冷却速率直接决定着冷却后钢的组织 and 力学性能。王福晶等^[13]研究发现,缓冷能够提高 T91 钢连铸铸坯的塑性和韧性。殷红旗等^[14]研究发现,低速冷却下 T91 钢中形成先共析铁素体和板条马氏体组织,中速冷却下形成板条马氏体组织,快速冷却下形成板条马氏体和片状马氏体组织。许小虎等^[15]研究发现:水淬、油淬、空冷条件下 1Cr13Ni 马氏体钢的回火组织主要是索氏体、铁素体以及析出的碳化物,炉冷时的回火组织主要是珠光体、铁素体以及析出的碳化物;冷却速率越快,马氏体相变程度越大,硬度与抗拉强度越高。

作者探究了正火过程中的冷却方式对 9%Cr 铁素体耐热钢显微组织和力学性能的影响,以期为该钢的组织调控和性能优化提供参考。

1 试样制备与试验方法

试验材料为自制的 9%Cr 铁素体耐热钢,使用真空感应炉进行冶炼,浇注成直径为 160 mm 的钢锭,利用自由锻锤将钢锭锻造成横截面尺寸为 40 mm×40 mm 的板坯,再热轧成为厚 14 mm、宽 130 mm 的板材,轧后空冷至室温待用。试验钢的化学成分(质量分数/%)为 0.08C, 0.25Si, 0.47Mn, 8.13Cr, 0.85Mo, 0.19V, 0.19Ni, 0.10N, 0.07Nb, 余 Fe。

将轧后板材沿轧制方向制取尺寸为 14 mm×130 mm×130 mm 的试样,在 BSK-C25 型马弗炉中进行 1 050 °C 下保温 20 min 的正火热处理,分别油冷

和水冷至室温,再于 760 °C 回火 1 h,空冷至室温。

在热处理后的试样上取样,经磨抛后用由 35 g FeCl₃+100 mL HCl+100 mL 蒸馏水组成的溶液腐蚀后,采用 ZEISS AXIOVERT 200MAT 型光学显微镜和 FEI Quanta 600 型场发射扫描电镜(SEM)观察微观形貌。根据 GB/T 228.1-2010,采用岛津 AG-100kN 型万能电子试验机进行拉伸试验,试样截面为圆柱形,标距部分直径为 5 mm,标距长度为 25 mm,拉伸测试的应变速率为 $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$,各测 3 个试样并且取平均值。根据 GB/T 229-2007,采用 ZBC2452-C 型摆锤式冲击试验机进行冲击试验,使用 V 型夏比冲击试样,截面尺寸为 10 mm×10 mm,长度为 55 mm,冲击试验温度分别为室温和 -10, -50, -70, -90 °C。

采用玻尔兹曼函数对试验数据进行拟合,得到上平台冲击吸收功和下平台冲击吸收功,二者之和的 1/2 对应温度即为韧脆转变温度(DBTT)^[16]。

采用 Hitachi 2300 型扫描电镜观察拉伸断口和冲击断口形貌。使用线切割切取试样,磨至厚度为 30 μm,使用体积分数为 10% 的高氯酸乙醇溶液进行双喷处理,电压为 20 V,采用 JEM2000FX II 型透射电镜(TEM)观察显微组织。

2 试验结果与讨论

2.1 正火冷却方式对显微组织的影响

由图 1 可见:不同冷却方式正火+回火热处理后试验钢的显微组织均为晶粒细小的回火板条马氏体和析出沉淀相,未见明显的 δ-铁素体组织。

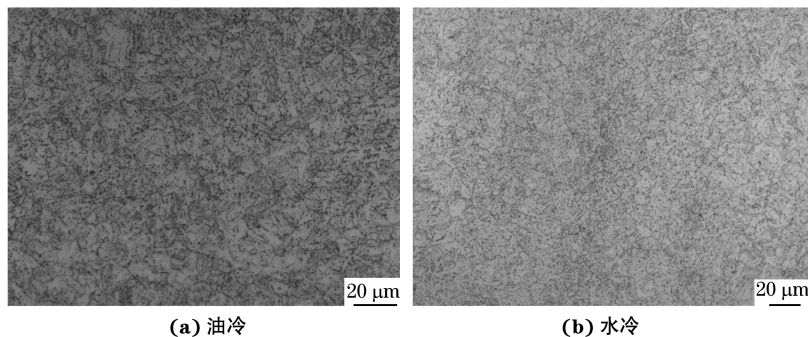


图 1 不同冷却方式正火+回火处理后 9%Cr 钢的显微组织

Fig. 1 Microstructures of 9%Cr steel after normalizing by different cooling methods and tempering: (a) oil cooling and (b) water cooling

由图 2 可见:2 种冷却方式正火+回火处理后,试验钢的晶界、板条界和板条内都分布着白色析出相。水冷方式下析出相在晶内和板条界分布较少,主要在晶界呈链状分布,尺寸较大,统计得到晶界析出相的平均尺寸为 554 nm;油冷方式下析出相在晶

界、晶内和板条界均有分布,数量较多,呈弥散分布,统计得到晶界析出相的平均尺寸为 413 nm,小于水冷方式下。

经回火处理后 9%Cr 铁素体耐热钢中沿晶界析出的相为 $M_{23}C_6$ 型碳化物。与油冷相比,水冷的冷

却速率更快,使得钢中产生了大量位错,促进了 $M_{23}C_6$ 粗化^[17],且水冷条件下更多的碳固溶在基体中,形成较大的浓度梯度,促进元素扩散,有利于 $M_{23}C_6$ 的析出和长大,所以其尺寸更大。另外, $M_{23}C_6$ 型碳化物的析出能限制晶粒长大,起到细化晶粒的作用。

由图3可见:油冷得到的马氏体板条更宽,马氏体板条中分布着位错,并且水冷后的位错密度明显更大;油冷得到的马氏体板条内还分布着细

小的点状第二相析出物,如 P_1 所示,结合衍射花样分析可知其为MX相;水冷后试验钢的晶界处分布着析出物,如 P_2 所示,结合衍射花样分析可知其为 $M_{23}C_6$ 相。统计得到油冷和水冷处理后钢的马氏体板条宽度分别为459,408 nm。钢完全奥氏体化后,再用水冷却时,因冷却速率较快,所以形成了更细的板条马氏体;但与油冷相比,水冷后马氏体板条的宽度减小得并不十分明显,这是由于铬含量提高了马氏体转变温度。

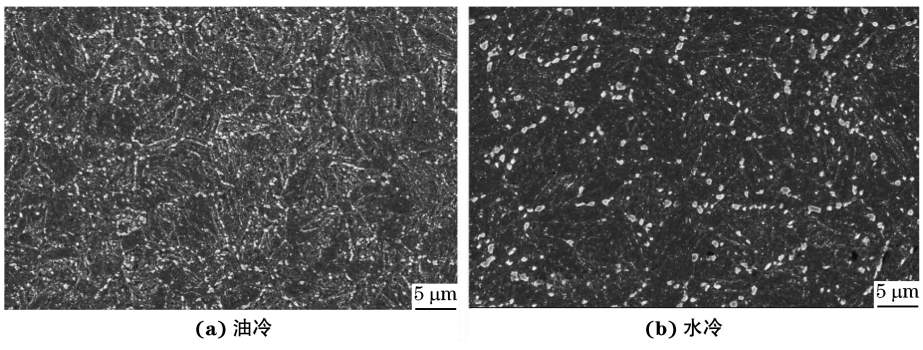


图2 不同冷却方式正火+回火处理后9%Cr钢的SEM形貌

Fig.2 SEM images of 9%Cr steel after normalizing by different cooling methods and tempering: (a) oil cooling and (b) water cooling

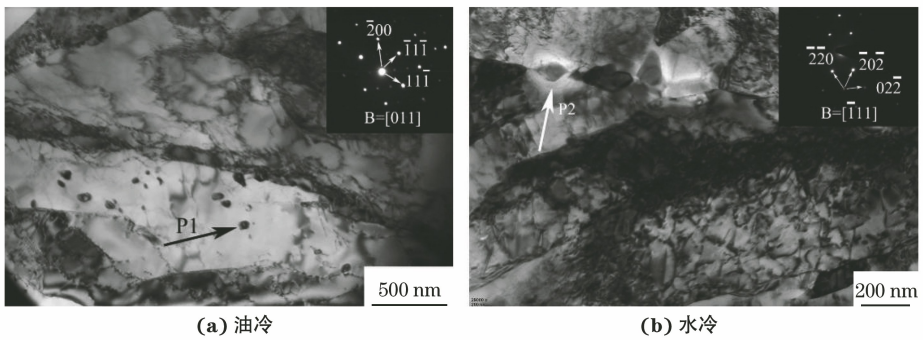


图3 不同冷却方式正火+回火处理后9%Cr钢的TEM形貌

Fig.3 TEM images of 9%Cr steel after normalizing by different cooling methods and tempering: (a) oil cooling and (b) water cooling

2.2 正火冷却方式对拉伸性能的影响

由表1可见:与油冷相比,水冷处理后试验钢的拉伸性能略差,屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别降低了9.3%,4.7%,6.1%。

表1 不同冷却方式正火+回火处理后9%Cr钢的拉伸性能

Table 1 Tensile properties of 9%Cr steel after normalizing by different cooling methods and tempering			
冷却方式	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	断后伸长率/%
油冷	570	724	24.5
水冷	517	690	23.0

由图4可见:2种冷却方式下试验钢的拉伸断口均为典型的杯锥形貌,并伴随辐射状裂纹,断口表面整体较为平整;油冷方式下试验钢断口上出现一条长且深的贯穿断口表面的裂纹,并伴随着明显的二次裂

纹,说明其拉伸断裂时需要较高的拉伸能量,具有较高的抗拉强度;水冷方式下试验钢断口的裂纹沿中心呈辐射分布,裂纹较浅;2种冷却方式下的拉伸断口微观上都以小而浅的韧窝为主。

9%Cr铁素体耐热钢的强化方式有细晶强化、板条强化和位错强化,导致的强度增量计算公式^[18]如下:

$$\Delta\sigma_{\text{Grain}} \approx 4\ 380M\mu b/\sqrt{d}$$
 (1)

$$\Delta\sigma_{\text{Lath}} \approx M\mu b/\lambda$$
 (2)

$$\Delta\sigma_{\text{disl}} \approx 0.5M\mu b\sqrt{\rho}$$
 (3)

式中: $\Delta\sigma_{\text{Grain}}$ 为细晶强化产生的强度增量; $\Delta\sigma_{\text{Lath}}$ 为板条强化产生的强度增量; $\Delta\sigma_{\text{disl}}$ 为位错强化产生的强度增量; M 为泰勒因子; μ 为剪切模量; b 为柏氏矢量; d 为有效晶粒尺寸; λ 为板条宽度; ρ 为位错密度。

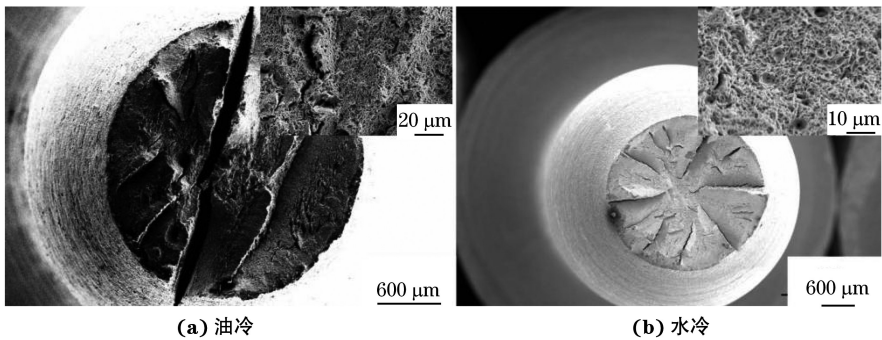


图 4 不同冷却方式正火+回火处理后 9%Cr 钢拉伸断口的 SEM 形貌

Fig. 4 SEM images of tensile fracture of 9%Cr steel after normalizing by different cooling methods and tempering: (a) oil cooling and (b) water cooling

由式(1)~(3)计算得到油冷处理后试验钢的 $\Delta\sigma_{\text{Grain}}$ 和 $\Delta\sigma_{\text{Lath}}$ 分别是水冷的0.89,0.88倍,可见细晶强化和板条强化引起的强度增量较小。另外,水冷后组织中的位错密度更高。因此,由经验公式判断,油冷方式下试验钢的强度应小于水冷,与表1结果不符。推测9%Cr钢存在其他更为显著的强化作用。

水冷和油冷方式下的试验钢中均析出了 $M_{23}C_6$ 碳化物,存在第二相析出强化作用,即位错绕过第二相引起强化。该机制引起强度增量的计算公式^[19]为

$$\Delta\sigma_{\text{Orowan}}=0.8MGb/\lambda \tag{4}$$

式中: G 为剪切模量; λ 为第二相粒子间的平均距离。

油冷方式下试验钢组织中单位面积上第二相粒子的析出量较多,粒子尺寸较小,分散度较高,析出

第二相之间的间距较小,产生较大的强度增量,且强化效果大于细晶强化、板条强化和位错强化,因此油冷方式下试验钢的强度大于水冷。

2.3 正火冷却方式对冲击性能的影响

由冲击试验结果拟合得到:水冷和油冷方式下试验钢的韧脆转变温度分别为 $-39.8,-57.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,说明降低冷却速率有利于降低韧脆转变温度;水冷和油冷方式下的上平台冲击吸收功分别为203,214 J,二者相差不大,说明冷却速率对上平台冲击功的影响较小。

由图5可见:随着冲击试验温度的降低,水冷方式下试验钢的冲击断口表面形貌由起伏过渡为平整,室温冲击断口为明显的韧性断口, $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击断口的纤维区面积缩小, $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击断口表现为脆性断口。这说明 $-10\sim-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围为水冷方

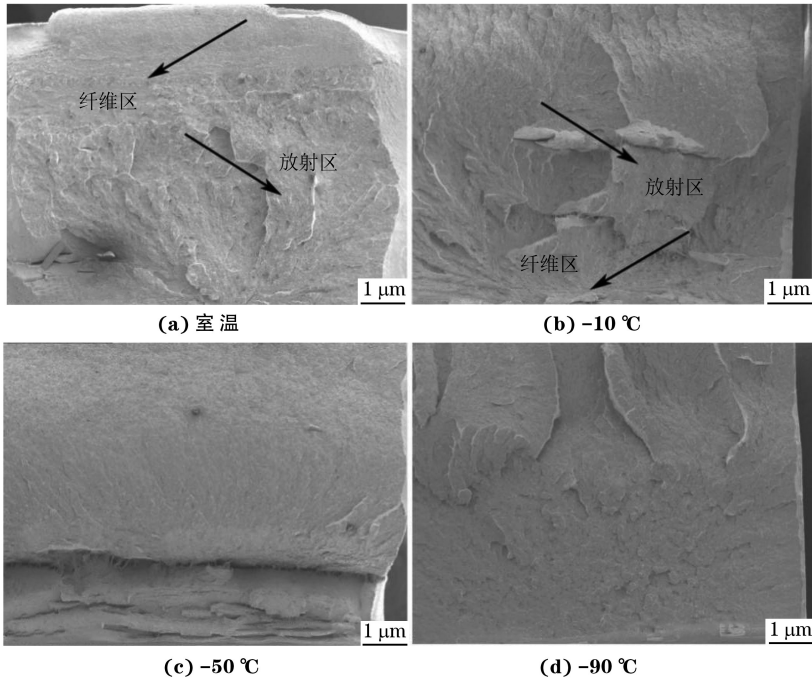


图 5 水冷方式下正火+回火 9%Cr 钢不同温度冲击断口的 SEM 形貌

Fig. 5 SEM images of impact fracture at different temperatures of 9%Cr steel after normalizing by water cooling and tempering

式下正火+回火处理钢的韧脆转变温度范围,与拟合的韧脆转变温度相吻合。

由图6可见:在 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冲击后,油冷方式下正火+回火处理后试验钢的冲击断口表现为明显的韧性断裂,纤维区占比较高,放大后可见表面起伏,分布着大量的韧窝,但韧窝较浅,局部出现准解理断

裂形貌,在撕裂棱上分布着小韧窝;在 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下冲击后,冲击断口表现为脆性断裂,表面平整,微观形貌上未见明显韧窝,出现河流状脆性解理断裂形貌。这说明 $-50\sim-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围为油冷方式下正火+回火处理试验钢的韧脆转变温度范围,与拟合的韧脆转变温度相吻合。

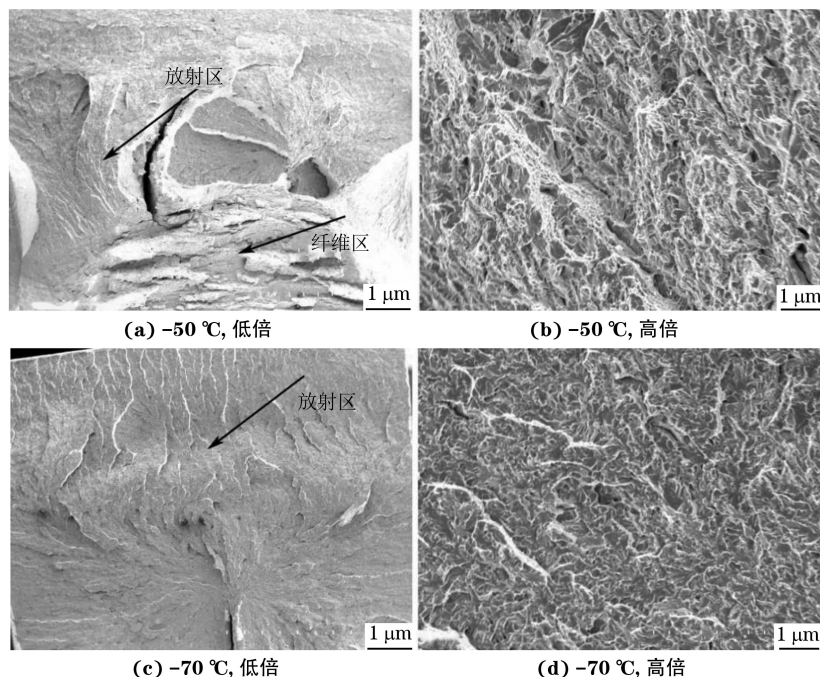


图6 油冷方式下正火+回火后处理9%Cr钢不同温度冲击断口的SEM形貌

Fig.6 SEM morphology of impact fracture at different temperatures of 9%Cr steel after normalizing by oil cooling and tempering:

(a, c) at low magnification and (b, d) at high magnification

研究^[20]表明,影响钢韧脆转变温度的因素有晶粒尺寸、碳化物的形态及分布、组织中的位错密度和马氏体板条宽度。裂纹在组织中扩展时,会受到晶界的阻碍作用。当钢的晶粒尺寸较小时,晶界相对较多,裂纹扩展遇到晶界时要不断发生转向,需要耗费很多能量,因此晶粒较细小时钢的冲击韧性较好^[21]。但是油冷和水冷处理后试验钢的晶粒尺寸相差较小,引起的冲击韧性差异较小。

$M_{23}C_6$ 型碳化物和钢基体的交界处能量较高,受到冲击时,裂纹最易于该处萌生和扩展。当 $M_{23}C_6$ 尺寸较大时,相邻析出物之间的距离较小,与基体交界处形成的微小裂纹更容易扩展并相互连接,最终导致材料断裂。裂纹扩展需要的能量就是冲击测试中的上平台冲击吸收功。结合图2可知,油冷方式下试验钢中的 $M_{23}C_6$ 析出相尺寸较小,呈弥散分布,受到冲击时对晶界滑移的阻碍作用更强,因此冲击韧性更好;而水冷方式下试验钢中的 $M_{23}C_6$ 析出相尺寸较大,呈链状分布,受到冲击时该

处成为断裂的薄弱区,因此冲击韧性较差。这与文献^[22]的研究结果吻合。

位错的相互作用,会降低位错的滑移性,减少可动位错的数量,增加位错塞积的数量,从而降低钢的冲击韧性^[23]。水冷方式下试验钢组织中的位错密度比油冷高,因此冲击韧性较差。

油冷方式下试验钢的马氏体板条宽度大于水冷,由Cottrell方程^[23]可知其断裂应力小于水冷,即冲击韧性降低。但试验结果显示油冷的冲击韧性要好于水冷,说明马氏体板条宽度对9%Cr钢冲击韧性的影响较小。

3 结 论

(1) 与正火后水冷相比,正火后油冷试验钢的马氏体板条宽度更大,位错密度更小,晶界上析出的 $M_{23}C_6$ 碳化物尺寸更小。

(2) 与正火后水冷相比,正火后油冷试验钢的屈服强度、抗拉强度和断后伸长率分别增加了

9.3%,4.7%,6.1%。

(3) 与水冷相比,油冷试验钢的韧脆转变温度降低了17.7℃,上平台冲击吸收功增加了5.4%,冲击性能增强。油冷处理后试验钢晶界上的 $M_{23}C_6$ 尺寸较小,呈弥散分布,阻碍晶界滑移,而且较低的位错密度增加了晶内可动位错的数量和滑移性,因此冲击韧性相比于油冷略有提高。

参考文献:

- [1] VISWANATHAN R, BAKKER W. Materials for ultrasupercritical coal power plants—turbine materials; Part II [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2001, 10(1):96-101.
- [2] MASUYAMA F. History of power plants and progress in heat resistant steels[J]. ISIJ International, 2001, 41(6):612-625.
- [3] ABE F, NODA T, ARAKI H, et al. Development of reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor[J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 1994, 31(4):279-292.
- [4] SAMANTARAY D, MANDAL S, BHADURI A K. Characterization of deformation instability in modified 9Cr-1Mo steel during thermo-mechanical processing[J]. Materials & Design, 2011, 32(2):716-722.
- [5] CERRI E, EVANGELISTA E, SPIGARELLI S, et al. Evolution of microstructure in a modified 9Cr-1Mo steel during short term creep[J]. Materials Science and Engineering: A, 1998, 245(2):285-292.
- [6] KLUEH R, NELSON A T. Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 371(1/2/3):37-52.
- [7] YOSHIZAWA M, IGARASHI M. Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2007, 84(1/2):37-43.
- [8] 刘建章. 核结构材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2007.
- [9] LIU J Z. Nuclear structural material [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.
- [10] ABE F, HORIUCHI T, TANEIKE M, et al. Stabilization of martensitic microstructure in advanced 9Cr steel during creep at high temperature[J]. Materials Science and Engineering: A, 2004, 378(1/2):299-303.
- [11] POROLLO S I, DVORIASHIN A M, KONOBEV Y V, et al. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 329/330/331/332/333:314-318.
- [12] MARUYAMA K, SAWADA K, KOIKE J. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ International, 2001, 41:641-653.
- [13] ZHANG Z B, MISHIN O V, TAO N R, et al. Microstructure and annealing behavior of a modified 9Cr-1Mo steel after dynamic plastic deformation to different strains[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 458:64-69.
- [14] 王福晶, 易丹青, 王斌, 等. 冷却方式对 T91 钢连铸坯组织及性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2012, 17(5):634-638.
- [15] WANG F J, YI D Q, WANG B, et al. Effect of cooling method on microstructure and properties of high-alloy-casting steel T91 [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2012, 17(5):634-638.
- [16] 殷红旗, 刘永长, 宁保群, 等. 冷却速度对 T91 相变速度和产物的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2007, 25(1):118-121.
- [17] YIN H Q, LIU Y C, NING B Q, et al. Effect of cooling velocity on phase transformation and formation of steel T91 [J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2007, 25(1):118-121.
- [18] 许小虎, 邹旸, 尚延涛, 等. 1Cr13Ni 马氏体钢不同冷却方式的回火组织与力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(10):196-199.
- [19] XU X H, ZOU Y, SHANG Y T, et al. Study on tempering microstructure and mechanical properties of 1Cr13Ni martensitic steel under different cooling conditions[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(10):196-199.
- [20] WAN Q M, WANG R S, SHU G G, et al. Analysis method of Charpy V-notch impact data before and after electron beam welding reconstitution[J]. Nuclear Engineering and Design, 2011, 241(2):459-463.
- [21] 张芮辉, 张弛, 夏志新, 等. T91 铁素体耐热钢析出相的优化控制[J]. 金属学报, 2013, 49(9):1075-1080.
- [22] ZHANG R H, ZHANG C, XIA Z X, et al. Optimizing control of precipitates in T91 ferritic heat-resistant steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2013, 49(9):1075-1080.
- [23] TAN L, BUSBY J T. Formulating the strength factor α for improved predictability of radiation hardening[J]. Journal of Nuclear Materials, 2015, 465:724-730.
- [24] MARUYAMA K, SAWADA K, KOIKE J. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ international, 2001, 41(6):641-653.
- [25] 范华, 杨功显. 超临界与超超临界汽轮机组用材[J]. 东方电气评论, 2005, 19(2):90-97.
- [26] FAN H, YANG G X. Materials used for supercritical and ultra supercritical steam turbine unit [J]. Dongfang Electric Review, 2005, 19(2):90-97.
- [27] LIU C, BHOLE S D. Challenges and developments in pipeline weldability and mechanical properties [J]. Science and Technology of Welding and Joining, 2013, 18(2):169-181.
- [28] 张亚辉, 王立民, 胡日. 固溶后冷却方式对 Inconel X-750 合金组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(1):105-111.
- [29] ZHANG Y H, WANG L M, HU R. Effect of cooling mode on microstructure and properties of solution treated Inconel X-750 alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2020, 45(1):105-111.
- [30] 雍歧龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006:37.
- [31] YONG Q L. The second phase in steel materials[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006:37.