

Ti和Co对9Cr3W低活化耐热钢 组织及性能的影响*

祖木热提 李生志 孙 锋

(上海交通大学材料科学与工程学院 上海 200240)

摘要 用低活化元素Ti替代高活化的Co制备9Cr3W系列钢,用金相观察、SEM观察、拉伸实验及蠕变实验等手段对其进行表征,研究了分别加入Ti和Co对9Cr3W钢力学性能的影响。结果表明,Co和Ti的添加促进析出相的析出,Ti使晶粒细化,使拉伸性能和蠕变性能显著提高;Ti的添加使基体中出现少量的 δ 铁素体,但选择单相奥氏体区间热处理可使其消除,得到单一马氏体组织的低活化钢。对低活化9Cr3W钢进行Ti的微合金化,可获得与添加1%Co相当的良好蠕变性能。

关键词: 金属材料,耐热钢,组织,析出相强化,固溶强化

分类号 TG113

文章编号 1005-3093(2013)01-0043-06

Effect of Ti and Co on the Microstructure and Mechanical Property of Reduced Activation 9Cr3W Steel

Zumrat LI Shengzhi SUN Feng**

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No. 51034011, and Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission No. 12ZZ026.

Manuscript received October 25, 2012; in revised form December 6, 2012.

**To whom correspondence should be addressed, Tel: (021)54748974, E-mail: zumrat625@126.com

ABSTRACT The feasibility of replacing high activation element Co by low activation element Ti in reduced activated 9Cr3W steel was investigated in this paper. JMatPro phase diagram calculations were used as a theoretical guidance for preparing and heat treatment of experimental steels. The microstructure and mechanical properties of experimental steels were investigated by OM and SEM observation, tensile and creep tests. The results show that Ti and Co both can improve the creep properties of base steel 9Cr3W. The δ ferrite caused by Ti addition can be resolved into the matrix by choosing proper heat treatment parameters. 1%Co in reduced activation 9Cr3W steel can be replaced by 0.03%Ti.

KEY WORDS metallic materials, heat resistant steel, microstructure, precipitation strengthening, solid solution strengthening

建造核电设备的结构材料,应该具有良好的高温性能和低活性。低活化铁素体/马氏体钢(RAFM)具有优良的高温性能、高的热导率和低的热膨胀系数及良好的抗辐照肿胀性,成为首选材料^[1]。在Cr含量为2%—12%(质量分数)的钢中,9%Cr钢既具有最佳蠕变性能,又具有合适的韧脆转变温度^[2],因此在核电用铁素体/马氏体钢中,通常选取9%Cr钢作为主要研究对象^[1-3]。9%Cr钢具有优良的力学性能,其组织中有由原奥氏体晶界、板条/亚晶界等界

面组成的支架结构和高密度位错及各类析出相(包括MX相, $M_{23}C_6$ 相以及Laves相等)^[4]。

核电用耐热钢用W代替Mo(等比例原子替换)、用Ta代替Nb,不用或减少其他高活化元素Ni、N、Cu和Co^[5-7]以实现低活化。Co是最好的抑制 δ 铁素体形成元素^[8],且可通过固溶强化和减缓元素的扩散^[9]来提高其高温性能。据此,可用于650℃的钢SAVE12和NF12等都含大约3%Co^[10]。对比不同Co含量的SAVE12钢^[11],减少Co含量会降低其最高使用温度。目前提高低活化钢高温性能的方法有:提高固溶强化元素W的含量和提高MX相形成元素的含量。W是耐热钢中的固溶强化元素,也是 $M_{23}C_6$ 形成元素。提高W含量有利于其蠕变性能的提高^[12],但

*国家自然科学基金重大项目51034011及上海市教育委员会科研创新项目12ZZ026资助。

2012年10月25日收到初稿;2012年12月6日收到修改稿。

本文联系人:孙 锋

其含量达到3%后蠕变强度也达到饱和。同时,W还有利于延缓 $M_{23}C_6$ 和板条组织的粗化^[13]。Ti是良好的碳氮化物形成元素,形成的碳氮化物极其稳定,而基体中细小的MX相可显著提高最高使用温度^[14,15]。本文在9Cr3W钢中加入Ti和Co,研究Ti和Co对其力学性能的影响。

1 实验方法

使用JMatPro热力学计算软件进行了成分设计的热力学计算,图1给出了实验用9Cr-3W钢的JMatPro计算结果。在图1中,钢的单相奥氏体区为882℃到1180℃。添加其他合金元素时也计算其相图,以保证有单相奥氏体区间。为了防止δ铁素体保留至室温,要避免高温δ铁素体温度区间,固溶处理以及奥氏体化应选择在单相奥氏体区间进行。从相图可见,Laves相析出温度在769℃以下,因此在780℃回火后基体中不会有Laves相。根据JMatPro计算结果,在650℃时平衡态产物中 $M_{23}C_6$ 占2.66%(摩尔分数),Laves占1.62%,MX最少,占0.44%。因此该成分钢在650℃长期蠕变过程中的主要强化相为 $M_{23}C_6$ 、Laves相和MX相。

以商业纯铁、合金生铁以及CrN、MnN、FeW、

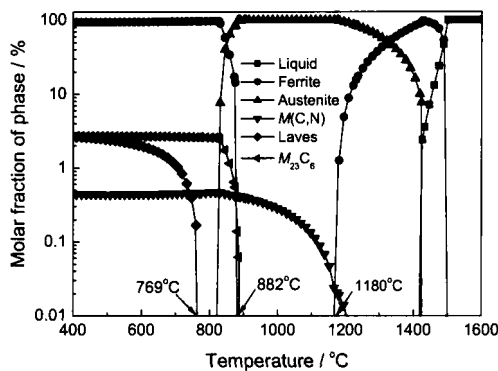


图1 实验用基础9Cr-3W钢的平衡相图
Fig.1 phase diagram of base experimental steel-9Cr3W steel

FeV为原料,用真空感应炉熔炼实验用钢锭。用ICP-AES法测试其成分(表1)。在表2所示的单相奥氏体区内对铸锭进行均匀化固溶处理,固溶处理温度为1050℃。再将铸锭在1100℃保温30 min后轧制,终轧温度约为950℃,终轧厚度为2 mm。对轧制后的样品进行标准热处理:1000℃×30 min水淬+780℃×1.5 h空冷。

用JSM-7600F场发射扫描电子显微镜(FES-EM)观察其组织。通过Image-Pro Plus软件分别对金相图片和SEM图片进行统计,计算出δ铁素体的体积分数和析出相的尺寸。为了降低图片质量引起的噪点对统计结果的影响,不统计尺寸在10 nm以下的点。

在SHIMADZU-100KN拉伸实验机上测定钢的负荷-位移曲线,拉伸温度为650℃,到温后须保温15 min。使用RDL105蠕变机在650℃和120 MPa条件下进行蠕变实验。

2 结果与讨论

2.1 钢的微观组织

图2给出了实验用钢的铸态组织。从图2可见,基础钢种9Cr3W的铸态组织为全马氏体结构。加入铁素体形成元素Ti后在晶界出现了少量的δ铁素体相,其体积分数仅为3.47%。其原因是,Ti扩大了铁素体相区,使部分δ铁素体保留至室温。也有这样的可能,即优先形成的TiN颗粒在δ铁素体区为δ铁素体提供了非均匀形核核心,并导致原奥氏体晶粒的细化。Shi等^[16]在研究430铁素体不锈钢钢时证实,TiN颗粒对铸态晶粒有细化作用。加入固溶元素及奥氏体形成元素Co使奥氏体相区扩大,进一步保证了基体为全马氏体结构。

轧制热处理后的晶粒非常细小,呈块状组织,如图3所示。析出相数量较多,且均匀分布在基体上。与铸态组织相比,在轧制热处理后的9Cr3W-Ti

表1 实验用钢的实际成分表
Table 1 Measured composition of experimental steels (mass fraction, %)

Steel	C	Cr	W	Mn	Ta	Si	N	V	Others	Fe
9Cr3W	0.105	8.73	2.78	0.50	0.065	0.36	0.057	0.18	-	Bal.
9Cr3W-Ti	0.11	8.87	2.91	0.48	0.061	0.36	0.066	0.18	0.04Ti	Bal.
9Cr3W-Co	0.12	9.01	2.95	0.53	0.069	0.35	0.067	0.19	1.07Co	Bal.

表2 JMatpro软件计算出的实验用钢的单相奥氏体区间
Table 2 Single austenitic region of experimental steels according to the JMatPro calculation

Steel	9Cr3W	9Cr3W-Ti	9Cr3W-Co
Single γ region /°C	882-1180	890-1160	860-1216

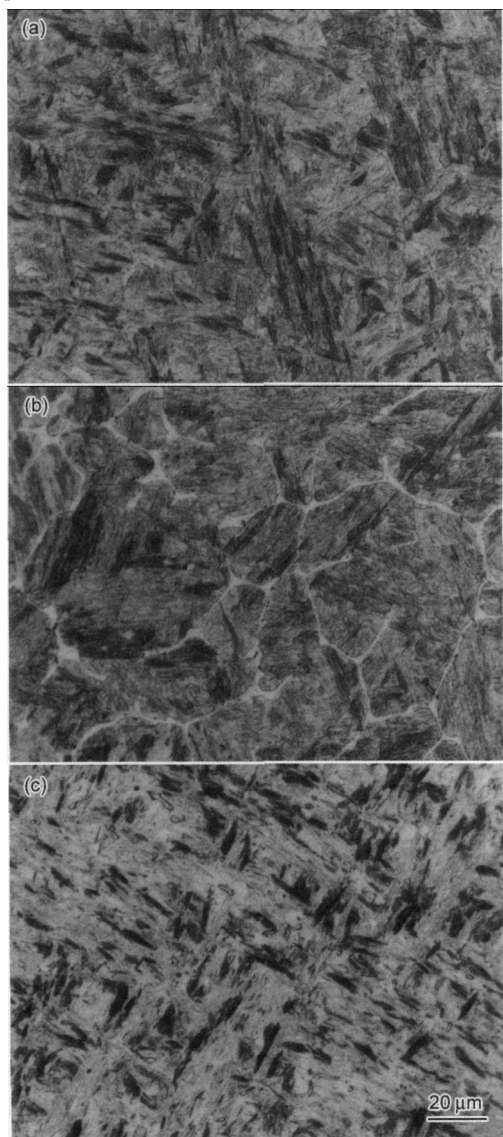


图2 9Cr3W、9Cr3W-Ti和9Cr3W-Co钢的铸态组织
Fig.2 Microstructure of the casting state of 9Cr3W (a), 9Cr3W-Ti(b) and 9Cr3W-Co(c) steels

中没有观察到 δ 铁素体。其原因是: 热处理和轧制在单相奥氏体区内进行, 使亚稳相 δ 铁素体全部转变为奥氏体^[17]; 或在轧制热处理过程中组织过于细化, 难以辨别 δ 铁素体和马氏体。

图4表明, 在9Cr3W钢中析出相较多, 且尺寸较大。56%的析出相尺寸为100—150 nm, 也有大量尺寸大于300 nm的析出相。9Cr3W钢析出相的平均直径为189 nm。由图5能谱及成分成像(COMPO)模式下衬度分析可知, 基体中的大尺寸析出相基本上为同类析出相, 即无富W的Laves相, 与根据JmatPro计算推断的相吻合。加入Ti使析出相明显细化, 平均析出相直径为149 nm。尺寸范围在100—150 nm的析出相其含量达63%, 尺寸在300 nm以上的析出相含量小于5%。一方面, Ti在凝固过程中优先析出, 消耗了基体中的C和N, 使大的 $M_{23}C_6$ 的数

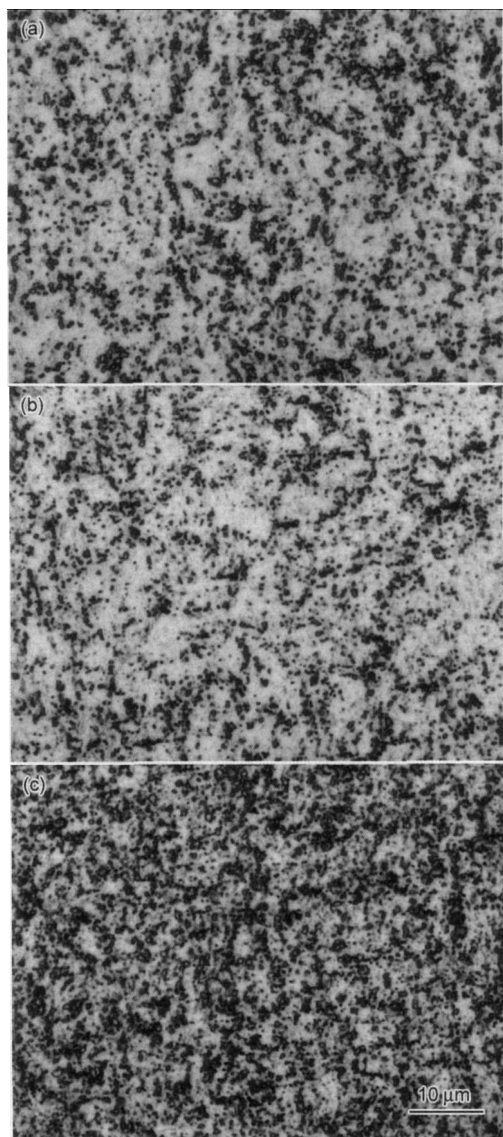


图3 9Cr3W、9Cr3W-Ti和9Cr3W-Co钢标准热处理后的金相组织
Fig.3 Optical micrographs of 9Cr3W (a), 9Cr3W-Ti (b) and 9Cr3W-Co (c) steels after standard heat treatment

量减少; 另一方面, Ti细化晶粒提供了更多的晶界, 为析出相提供了更多的形核位置。9Cr3W-Co的平均析出相尺寸为168 nm。加入Co使析出相分布不均匀: 部分区域有较大析出相团聚, 团聚区域宽度较宽, 而本文实验用钢的晶粒又十分细小, 因此推断其沿晶界分布; 其他区域以尺寸较小的 $M_{23}C_6$ 相和细小弥散的MX相为主。 $M_{23}C_6$ 与基体之间的错配度大于MX相与基体之间的错配度^[18], 因此 $M_{23}C_6$ 一般沿晶界和原奥氏体晶界析出, 而MX相均匀分布在基体。能谱结果显示, 聚集在原奥氏体晶界处的析出相为富Cr的 $M_{23}C_6$ 相。

在图6中可观察到MX型析出相。通过对比可以发现, 9Cr3W钢中的MX相数量明显比9Cr3W-Ti

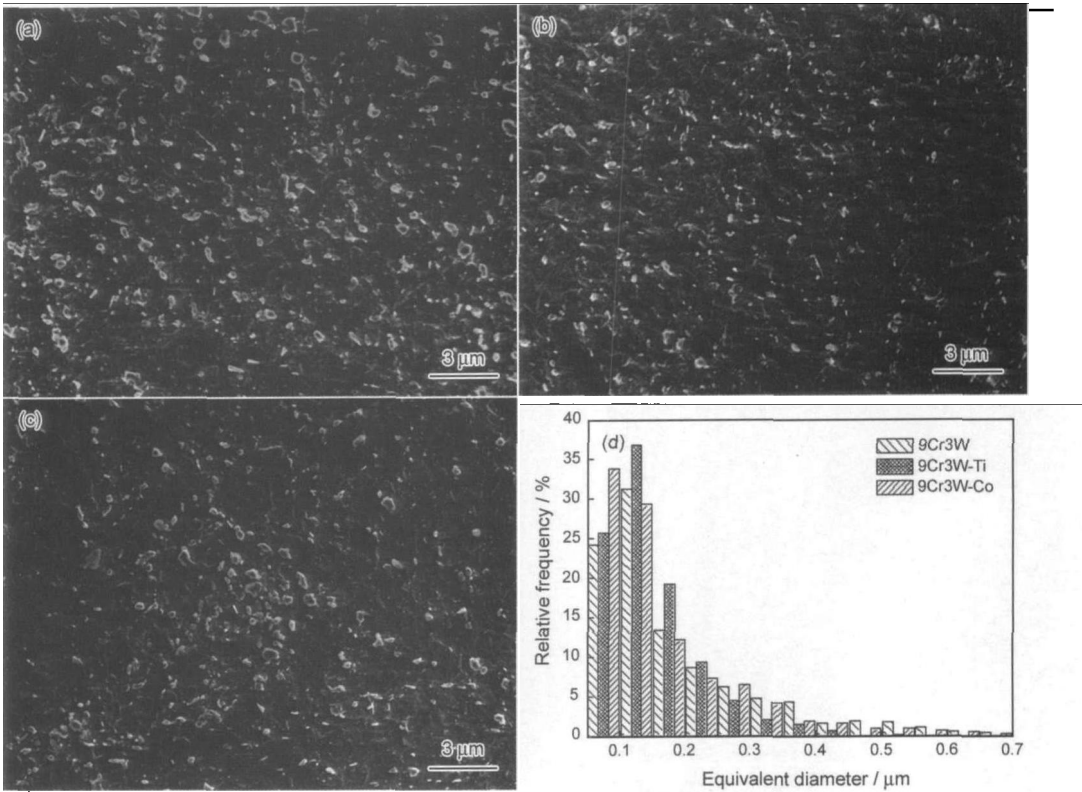


图4 9Cr3W (a), 9Cr3W-Ti (b)和9Cr3W-Co (c)钢标准热处理后的SEM像和析出相尺寸统计
Fig.4 SEM micrographs of 9Cr3W(a), 9Cr3W-Ti (b) and 9Cr3W-Co (c) steels after standard heat treatment and statistic analysis of precipitates in steels (d)

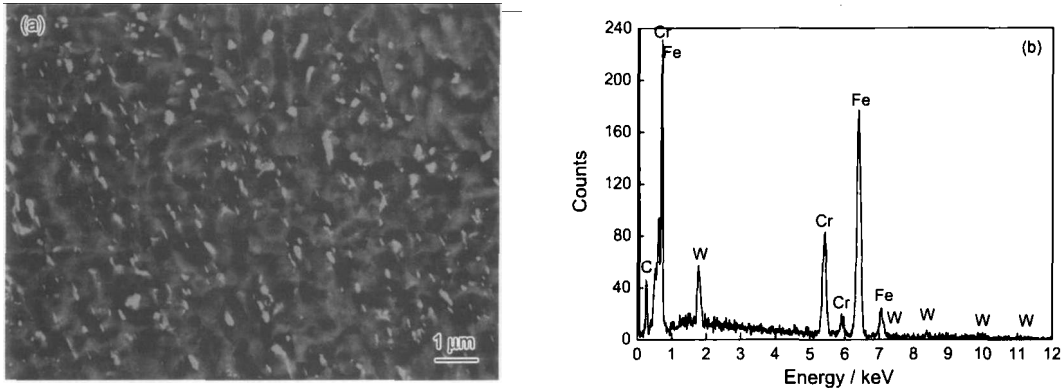


图5 9Cr3W钢在COMPO模式下的SEM像和其中大尺寸析出相的EDS像
Fig.5 SEM micrograph of 9Cr3W steel under COMPO mode (a) and EDS analysis of big precipitates (b)

和9Cr3W-Co中的少。在9Cr3W-Ti中,Ti与N和C形成了最细小、弥散的MX相。从图6c,d可见,在9Cr3W-Co中有大量细小的析出相,其原因是Co对元素扩散的阻碍作用减缓析出相的析出。在相同的回火时间内9Cr3W的析出相比9Cr3W-Co多,在相同或相近形核点数的情况下9Cr3W-Co的析出相比较细小。

2.2 钢的力学性能

由图7可以看出,9Cr3W的抗拉强度最小,9Cr3W-Ti次之,9Cr3W-Co的最大,比9Cr3W提高了大约30 MPa,而延伸率则反之。显然,Co和Ti都对低活化9Cr3W钢有强化作用。Co具有固溶强化作

用,而Ti具有析出相强化作用。固溶强化作用对强度的贡献,与其该元素的含量成正比。析出相强化对强度的贡献由Orowan应力^[19]决定,取决于析出相的平均颗粒间距。而Ti增加了细小稳定的MX型析出相数量(图6b),减少了析出相之间的距离而增加了Orowan应力。

图8给出了实验用钢在650℃、120 MPa条件下的蠕变曲线和蠕变速率曲线。蠕变曲线分别显示了3种钢的蠕变3阶段:过渡蠕变阶段、稳态蠕变阶段和加速蠕变阶段。其蠕变断裂寿命由大到小的排序为9Cr3W-Ti(516 h)、9Cr3W-Co(502 h)和9Cr3W(264 h)。从图8b可以看出,在过渡蠕变阶段蠕变速

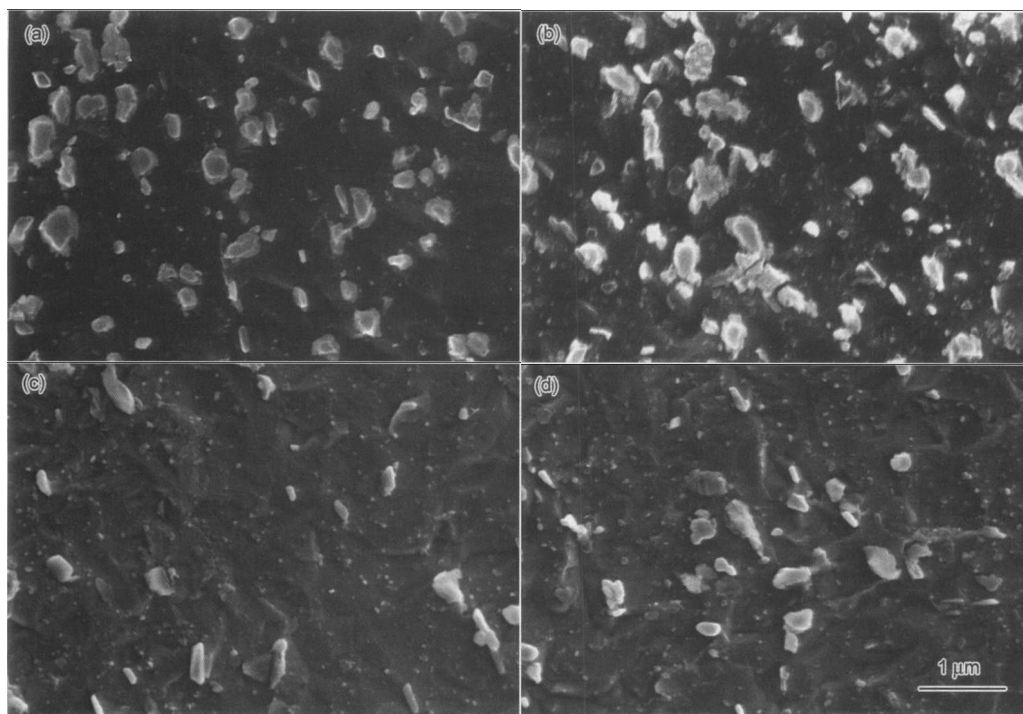


图6 标准热处理后 9Cr3W 和 9Cr3W-Ti 的 SEM 像以及 9Cr3W-Co 中的晶粒内部析出相和 9Cr3W-Co 中沿原奥氏体晶界析出的析出相

Fig.6 SEM images of the steels of 9Cr3W (a) and 9Cr3W-Ti (b) and precipitates inside the grain of 9Cr3W-Co (c) and precipitates distributed on the grain boundary of 9Cr3W-Co (d) after standard heat treatment

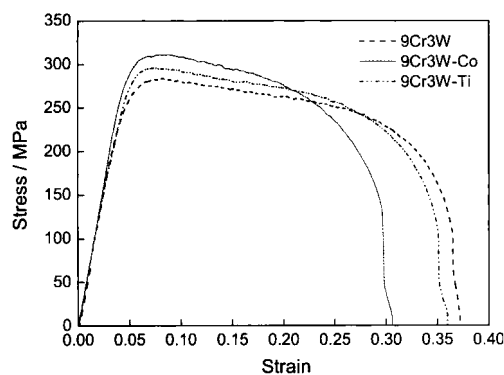


图7 实验用钢在 650 °C 时的拉伸曲线

Fig.7 Stress-strain curves of tensile tests at 650 °C

率不断降低,在稳态蠕变阶段达到一个稳态值,再进入到加速蠕变阶段。可以明显地看到,含 Co 和含 Ti 的 9Cr3W 钢比 9Cr3W 钢具有更低的最小蠕变速率和接近两倍的蠕变断裂寿命。从蠕变曲线还可以看出,加入 0.03%Ti 的蠕变性能超过了添加 1%Co 的性能。蠕变,是高温软化与加工硬化相抗争的过程。蠕变第一阶段以高温软化为主,是位错回复的过程,位错滑移遇到阻力时靠刃型位错的攀移继续变形。而 Co 元素提高居里温度 T_c ,从而通过铁磁有序化来延缓其他元素的扩散^[9],延缓攀移过程。因此,在蠕变第一阶段 Co 的延缓作用比 Ti 明显。在蠕变第二阶段位错大量移动,此时钉扎作用占主导地位,使 9Cr3W-Ti 具有较低的蠕变速率。

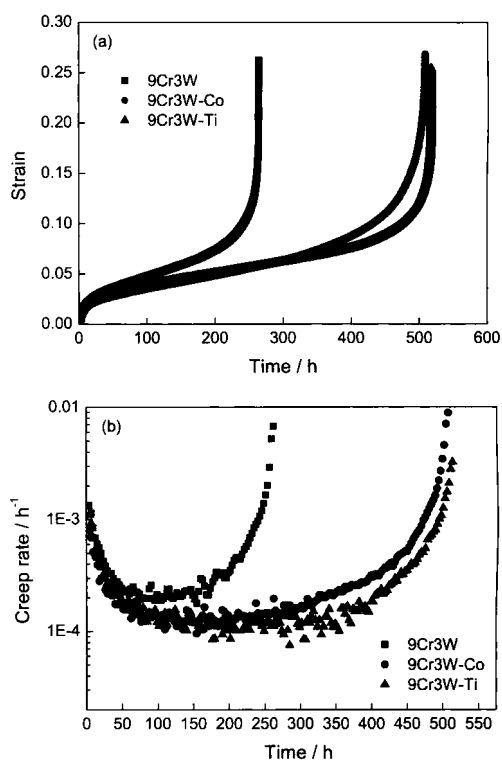


图8 实验用钢在 650 °C, 120 MPa 应力下的蠕变曲线和蠕变速率曲线

Fig.8 Creep curves (a) and creep rate vs. time plots (b) of experimental steels at 650 °C under 120 MPa stress

在长期蠕变过程中,蠕变性能主要决定于组织的稳定性和析出相的粗化速率。析出相的粗化,与

体扩散系数、元素的固溶度以及界面能有关^[20]。Co对元素扩散的延缓作用使9Cr3W-Co钢中析出相的粗化速率比较低,其蠕变性能优于9Cr3W钢。加入Ti之后,析出相以细小弥散的MX相为主。这些析出相的固溶度比较小、稳定性较好^[21],使9Cr3W-Ti钢的蠕变性能也优于9Cr3W钢。

3 结 论

1. Ti的加入可以细化基础钢9Cr3W中的原奥氏体晶粒和析出相,使析出相在基体上均匀弥散分布。Co加剧 $M_{23}C_6$ 型析出相的团聚,使析出相不均匀。

2. Ti和Co都对9Cr3W钢有强化作用。9Cr3W钢在650℃,120MPa下的蠕变断裂寿命为264h,加入Co和Ti之后分别可延长至502h和516h。Co对蠕变第一阶段有较大的延缓作用,而Ti对蠕变第二阶段具有延缓作用。

3. 可用低活化的Ti代替低活化9Cr3W钢中高活化的Co,且0.03%的Ti添加量对650℃,120MPa下的蠕变性能的提高可达到1%Co添加量的效果。

参 考 文 献

- 1 R. L. Klueh, A. T. Nelson, Ferritic/martensitic steels for next-generation reactors, *Journal of Nuclear Materials*, **371**, 37(2007)
- 2 F. Abe, S. Nakazawa. Microstructural evolution and creep behavior of bainitic, martensitic, and martensite - ferrite dual phase Cr - 2W steels, *Material Science and Technology*, **8**, 1063(1992)
- 3 HUANG Qunying, LI Chunjing, LI Yanfen, LIU Shaojun, WU Yican, LI Jiangang, WAN Farong, JU Xin, SHAN Yiyin, YU Jinan, ZHU Shengyun, ZHANG Pinyuan, YANG Jianfeng, HAN Fusheng, KONG Mingguang, LI Heqin, T. Muroga, T. Nagasaka, R&D status of China lowactivation martensitic steel, *Chinese Journal of Nuclear Science and Engineering*, **27**(1), 41(2007)
(黄群英, 李春京, 李艳芬, 刘少军, 吴宜灿, 李建刚, 万发荣, 巨新, 单以银, 郁金南, 朱升云, 张品源, 杨建锋, 韩福生, 孔明光, 李合琴, 室贺健夫, 长坂琢也, 中国低活化马氏体钢CLAM研究进展, *核科学与工程*, **27**(1), 41(2007))
- 4 D. Rojas, J. Garcia, O. Prat, G. Sauthoff, A. R. Kaysser-Pyzallab, 9%Cr heat resistant steels: Alloy design, microstructure evolution and creep response at 650℃, *Materials Science and Engineering A*, **528**, 5164(2011)
- 5 A. Hishinuma, A. Kohyama, R. L. Klueh, D. S. Gelles, W. Dietz, K. Ehrlich, Current status and future R&D for reduced-activation ferritic/martensitic steels, *Journal of Nuclear Materials*, **258-263**, 193(1998)
- 6 LI Xinggang, YAN Qingzhi, GE Changchun, Research progress of reduced activation ferritic/martensitic steels, *Journal of Iron and Steel Research*, **21**(6), 6(2009)
(黎兴刚, 燕青芝, 葛昌纯, 低活化铁素体/马氏体钢的研究进展, *钢铁研究学报*, **21**(6), 6(2009))
- 7 R. L. Klueh, D. R. Harries, *High-Chromium Ferritic and Martensitic Steels for Nuclear Applications* Bridgeport (ASTM International, 2001) p.3
- 8 K. Yamada, M. Igarashi, S. Muneki, F. Abe, Effect of Co addition on microstructure in high Cr ferritic steels, *ISIJ International*, **43**(9), 1438(2003)
- 9 Å. Gustafson, J. Ågren, Possible effect of Co on coarsening of $M_{23}C_6$ carbide and Orowan stress in a 9% Cr steel, *ISIJ International*, **41**(4), 356(2001)
- 10 R. Viswanathan, W. Bakker, Materials for ultrasupercritical coal power plants—boiler materials: Part 1, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **10**, 81(2001)
- 11 M. Igarashi, Y. Sawaragi, Development of 0.1Cr-11Cr-3W-3Co-V-Nb-Ta-Nd-N ferritic steel for USC boilers, in: *Proc. International Conf. Power Engineering-97* (Tokyo, 1997, Vol. 2) p. 107-112
- 12 F. Abe, Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr-W steels, *Material Science and Engineering A*, **387-389**, 565(2004)
- 13 H. K. D. H. Bhadeshia, Design of ferritic creep-resistant steels, *ISIJ Int.*, **41**(6), 626(2001)
- 14 NING Baoqun, LIU Yongchang, XU Ronglei, YANG Liushuan, Effects of thermomechanical treatment on microstructure and mechanical properties of T91 steel, *Chinese Journal of Materials Research*, **22**(2), 191(2008)
(宁保群, 刘永长, 徐荣雷, 杨留栓, 形变热处理对T91钢组织和性能的影响, *材料研究学报*, **22**(2), 191(2008))
- 15 Yin Fengshi, Tian Liqian, Xue Bing, Jiang Xuebo, Zhou Li, Effect of titanium on second phase precipitation behavior in 9-12Cr ferritic/martensitic heat resistant steels, *Rare Metals*, **30**, 497(2011)
- 16 SHI Caixia, CHENG Guoguang, LI Zhanjun, ZHAO Pei, Solidification structure refining of 430 ferrite stainless steel with TiN nucleation, *Journal of Iron and Steel Research, International*, **15**(3), 57(2008)
- 17 Li Shengzhi, Zumrat Eliniyaz, Zhang Lanting, Sun Feng, Shen Yinzhong, Shan Aidang, Microstructural evolution of delta ferrite in SAVE12 steel under heat treatment and short-term creep, *Material Characterization*, **73**, 144(2012)
- 18 M. Taneike, K. Sawada, F. Abe, Effect of carbon concentration on precipitation behavior of $M_{23}C_6$ carbides and MX carbonitrides in martensitic 9Cr steel during heat treatment, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **35A**, 1255(2004)
- 19 K. Maruyama, K. Sawada, Jun-ichi Koike, Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel, *ISIJ International*, **41**(6), 641(2001)
- 20 M. Y. Wey, T. Sakuma, T. Nishizawa, Growth of alloy carbide particles in austenite, *Transactions of Japan Institute of Metals*, **22**, 733(1981)
- 21 F. Abe, Precipitate design for creep strengthening of 9% Cr tempered martensitic steel for ultra-supercritical power plants, *Science and Technology of Advanced Materials*, **9**, 15(2008)