

超超临界转子用钢的镍铬当量比对 δ -铁素体析出的影响

赵美兰, 金嘉瑜, 张明珠, 张国利, 樊翔宇

(天津重型装备工程研究有限公司, 天津 300457)

摘 要:采用真空感应炉熔炼不同镍铬当量比的超超临界转子用钢锭,分析镍铬当量比对 δ -铁素体析出的影响。研究表明:标准成分范围内铸锭中析出的 δ -铁素体是由于冷却过程中非平衡相变引起的,高镍铬当量比的铸锭偏析较轻, δ -Fe 呈小块状分布,通过再结晶和热挤压可以被完全吸收;低镍铬当量比的铸锭偏析加重, δ -铁素体含量明显增多,呈网状分布,热加工后呈链条状分布在晶界位置,很难将其完全消除;随镍铬当量比的提高, δ -铁素体含量减少,合金冲击韧性明显改善。

关键词:超超临界转子用钢;镍铬当量比; δ -铁素体;强韧性

文献标志码:A **文章编号:**1001-0963(2014)05-0061-05

Effect of Nickel Chromium Equivalent Proportion in Ultra-Supercritical Rotor Steel on Precipitation of δ -Ferrites

ZHAO Mei-lan, JIN Jia-yu, ZHANG Ming-zhu, ZHANG Guo-li, FAN Xiang-yu

(Tianjin Heavy Industries Research and Development Co., Ltd., Tianjin 300457, China)

Abstract: Different nickel chromium equivalent proportion ultra-supercritical rotor steel ingots were melted by vacuum induction furnace to research the effect of nickel chromium equivalent proportion on precipitation of δ -ferrites. The investigation shows that the precipitation of δ -ferrites is caused by the non-equilibrium phase transformation during cooling of ingots although the composition of alloy is in the standard scope. δ -ferrites were nubby in the cast ingot with high nickel chromium equivalent proportion, and they could be absorbed through recrystallization and extrusion during forging and heat treatment. The quantity of δ -ferrites increased and they were netlike in cast ingot when the nickel chromium equivalent proportion decreased. δ -ferrites became catenulate at grain boundary after forging and heat treatment, and they were difficult to remove. With the nickel chromium equivalent proportion increasing, the impact toughness was improved significantly.

Key words: ultra-supercritical rotor steel; nickel chromium equivalent proportion; δ -ferrite; toughness

为了进一步提高火发电机组的发电效率,减少 CO_2 的排放量,最有效的措施是开发大容量、高参数的火电机组,目前欧美日等研发的百万千瓦超超临界火电机组发电效率高达 45%^[1-2]。新型含铬 9%~12%(质量分数,下同)的马氏体耐热钢在其中得到了重要的应用^[2-3],虽然中国已具备制造此类火电机组成套设备的能力,然而关键部件大部分还依赖进口。在国产化的进程当中出现了一系列的问题,其中含铬 9%~12%的高中压转子锻件组织中出现 δ -铁素体,降低材料的冲击韧性^[4-7]这一情况时有发生。

已有报道热加工过程中过高的奥氏体化温度直接影响到此类钢中 δ -铁素体的析出^[4],然而在较低的奥氏体化温度范围内进行锻压和热处理的锻件其组织中仍然会出现 δ -铁素体,并且降低热加工时奥氏体化温度的同时也缩小了材料的热加工温度区间,降低了材料的热加工性能。锻件从铸锭到成品需要经历多个热加工阶段,针对 δ -铁素体在哪一阶段开始出现及其在热加工过程中的演变历程还未见报道。此外,通过调整化学成分来控制马氏体钢中 δ -铁素体的含量已有较多报道^[7-11],而针对此钢种控

制 δ -铁素体析出的具体成分优化方案却鲜有报道,为此本研究借助于 Tchizhik^[12]等人提出的镍当量公式($w_{\text{Nieq}} = w_{\text{Ni}} + 40w_{\text{C}} + 30w_{\text{N}} + 0.5w_{\text{Mn}} + 0.5w_{\text{Co}} + 0.3w_{\text{Cu}}$)和铬当量公式($w_{\text{Creq}} = w_{\text{Cr}} + 1.5w_{\text{Si}} + w_{\text{Mo}} + 0.5w_{\text{W}} + 2.5w_{\text{V}} + 1.5w_{\text{Nb}} + 2w_{\text{Ti}} + 2.8w_{\text{Al}}$),将铁素体和奥氏体形成元素进行归一化处理,考察不同镍铬当量比值($w_{\text{Nieq}}/w_{\text{Creq}}$)钢锭中的 δ -铁素体在整个热加工过程中的演变历程,通过成分优化来降低或消除钢锭中的 δ -铁素体,进而提高材料的综合力学性能,为工业生产提供理论指导。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

采用 50 kg 真空感应炉熔炼两种成分的钢锭

(1,2 号),模拟实际生产工艺将其进行锻压和热处理,锻压工艺采用 1200℃ 开坯锻造。锻后热处理采用 1050℃ 奥氏体化后降至 680~720℃ 进行等温热处理。性能热处理采用 1070℃ 奥氏体化淬火后进行 685~695℃ 两次回火。3 号为工厂生产的钢锭。3 种钢锭的主要化学成分及各自的镍铬当量比值见表 1,1 号钢锭镍铬当量比最高,2 号次之,3 号最低。

1.2 试验方法

取 3 种钢锭铸态、锻后、等温转变及性能热处理后 4 个阶段的金相试样,采用苦盐酒浸蚀金相组织,利用 200MAT 金相显微镜观察不同钢锭中 δ -铁素体的析出情况;依据标准 GB/T229.1—2010 和 GB/T228—2007 对性能热处理后的试样进行拉伸和冲击试验,考察其力学性能。

表 1 标准化学成分范围及试验用钢的化学成分

Table 1 Standard composition scope and chemical composition of experimental alloys

项 目	$w_{\text{Cr}}/\%$	$w_{\text{W}}/\%$	$w_{\text{Mo}}/\%$	$w_{\text{V}}/\%$	$w_{\text{Nb}}/\%$	$w_{\text{C}}/\%$	$w_{\text{Mn}}/\%$	$w_{\text{Ni}}/\%$	$w_{\text{N}}/\%$	镍铬当量比
标准化学成分范围 ^[2]	10.20~10.80	0.95~1.05	1.00~1.10	0.15~0.25	0.04~0.06	0.11~0.13	0.40~0.50	0.70~0.80	0.045~0.060	0.51~0.66
1 号钢	10.23	0.93	1.00	0.18	0.040	0.13	0.50	0.81	0.051	0.63
2 号钢	10.20	1.05	1.09	0.26	0.067	0.11	0.43	0.75	0.040	0.52
3 号钢	10.22	0.98	0.98	0.20	0.042	0.10	0.42	0.68	0.036	0.47

2 试验结果

2.1 组织演变

3 种钢锭的铸态、锻后、等温处理及性能热处理后 4 个阶段的金相组织分别见图 1~4。

对比图 1 发现,1 号钢铸态组织中 δ -铁素体含量最少,呈小块状或条状分布,2 号钢铸态组织中的 δ -铁素体含量已明显增加,几乎连成网状,随着镍铬当量比的进一步降低,3 号钢的 δ -铁素体相已经完全连成网状,包围着马氏体基体。

将钢锭进行热锻压后,1 号钢铸态组织中原有的 δ -铁素体在再结晶和热挤压的作用下已经完全消

失,2 号和 3 号钢沿压缩方向在原奥氏体晶界仍然存在条状的 δ -铁素体,镍铬当量比越低, δ -铁素体体积越大,见图 2。

在锻后等温热处理后组织中,1 号钢已经完全转变为 α -铁素体+碳(氮)化物组织,见图 3(a);2 号和 3 号钢为 α -铁素体+碳(氮)化物+ δ -铁素体组织;2 号钢锻压后体积比较小的 δ -铁素体在等温热处理过程进一步变小或消失,体积大的 δ -铁素体仍然以长条状存在,3 号钢的 δ -铁素体仍然较多且体积较大,见图 3(b)、(c)。

经过性能热处理后,1 号钢转变为均匀的回火马氏体组织,见图 4(a);2 号钢中的 δ -铁素体在再结

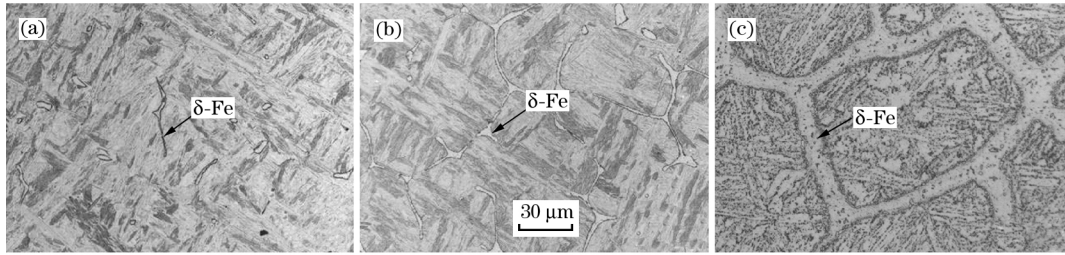


图 1 1(a),2(b),3(c)号钢的铸态组织

Fig 1 As cast microstructures of ingot No 1 (a), No 2 (b) and No 3 (c)

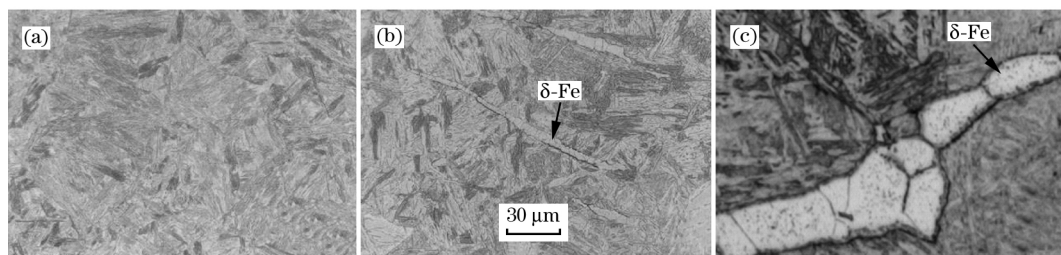


图 2 1(a),2(b),3(c)号钢的锻后组织

Fig 2 Microstructures of ingot No. 1 (a), No. 2 (b) and No. 3 (c) after forging

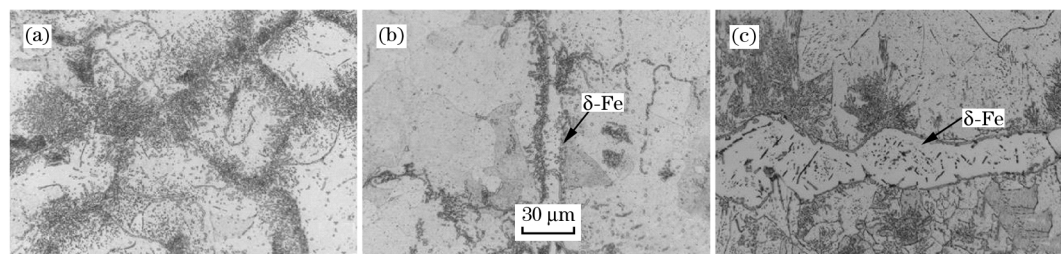


图 3 1(a),2(b),3(c)号钢的锻后等温热处理组织

Fig 3 Microstructures of ingot No. 1 (a), No. 2 (b) and No. 3 (c) after isothermal treatment

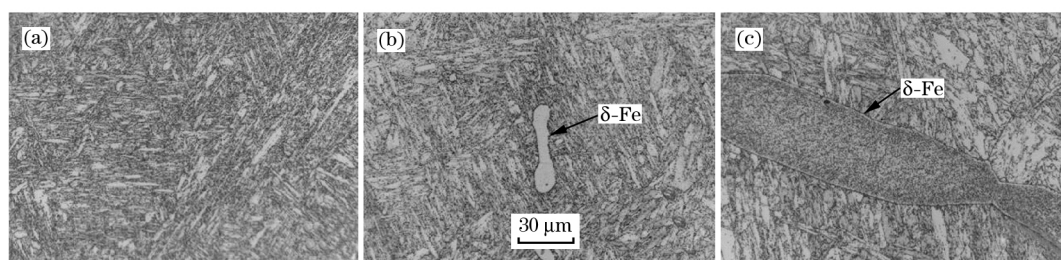


图 4 1(a),2(b),3(c)号钢性能热处理后的组织

Fig 4 Microstructures of ingot No. 1 (a), No. 2 (b) and No. 3 (c) after quenching and tempering treatment

晶的作用下进一步球化变小或消失,总含量进一步减少,但体积大的仍然以链状存在,见图 4(b)。3 号钢中的 δ -铁素体仍然以长条状存在,很难通过再结晶或元素扩散的作用将其吸收,见图 4(c)。

2.2 力学性能

测试性能热处理后试样的拉伸强度和冲击韧性,1 号钢(镍铬当量比为 0.63)的 R_m 和 $R_{p0.2}$ 较高,3 号钢(镍铬当量比为 0.47)的断后伸长率(A)和断面收缩率(Z)略好,但强度和塑性指标总体变化不大,见图 5。

冲击性能见图 6。成分对材料的室温冲击韧性和韧脆转变温度影响明显,随着镍铬当量比的降低,室温冲击吸收能量均值明显降低且分散性增大;韧脆转变温度 $FATT_{50}$ (冲击断口剪切断面率占 50% 时对应的温度)也由 32℃ 升高到 93℃, $FATT_{50}$ 明显

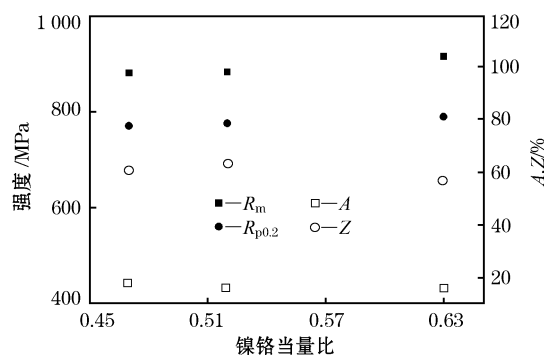


图 5 不同成分合金的室温拉伸性能

Fig 5 Tensile properties of different alloys at room temperature

提高。可见,提高镍铬当量比可以在不降低强度水平的前提下提高材料的冲击韧性。

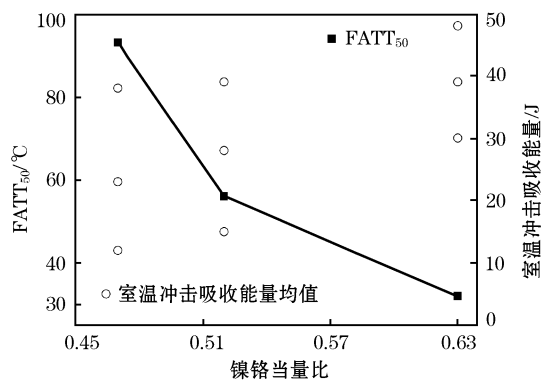


图6 不同成分合金的室温冲击性能和韧脆转变温度

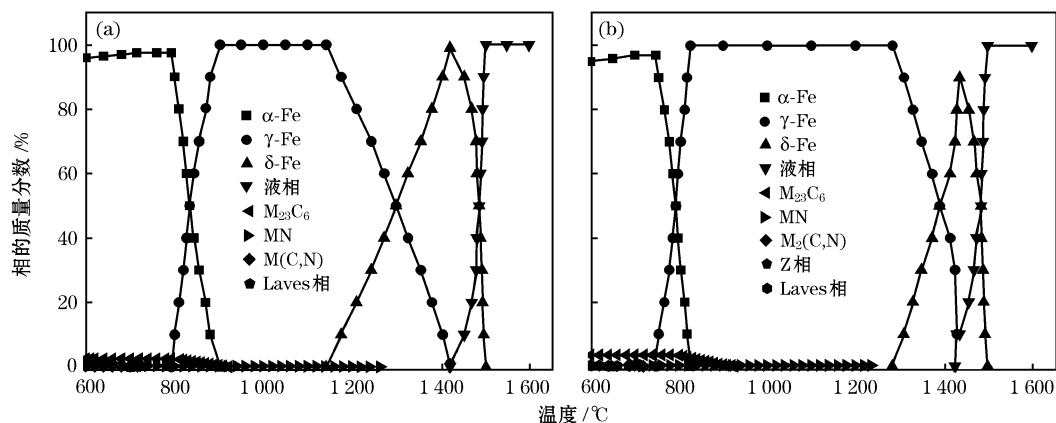
Fig. 6 Impact toughness at room temperature and ductile-brittle transition temperature of different alloys

3 分析讨论

利用 Jmatpro 软件计算标准成分范围^[3](表1)内两种极限成分合金从熔体到室温下的稳态平衡相图,见图7。镍铬当量比最小值为铁素体形成元素在上限、奥氏体形成元素在下限的合金成分,镍铬当量比最大值为铁素体形成元素在下限、奥氏体形成元素在上限的合金成分。

从图7两种合金的凝固过程均可以看出:熔体中先析出 δ -Fe相(即 $L \rightarrow \delta$ -Fe),之后发生包晶反应($L + \delta$ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe),随着温度的继续降低发生固态相变(δ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe)直至 δ -Fe全部转变成奥氏体 γ -Fe。可以说只要合金在标准成分范围内,从理论上就存在一个无 δ -Fe的完全奥氏体相区,在随后的锻压和热处理时选择在此相区进行就可以避免 δ -Fe相的出现。而在此成分范围内冶炼的钢锭,本应为均匀马氏体组织的铸态中却出现了 δ -Fe相,由此可以判定是在钢锭的凝固阶段($L + \delta$ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe)及固态相变(δ -Fe $\rightarrow \gamma$ -Fe)过程中由于非平衡相变的缘故发生了枝晶偏析,使最后成分的 δ -Fe不能完全转变为 γ -Fe,使其在奥氏体枝晶的晶界残留了下来,奥氏体在继续冷却中发生了马氏体相变,而 δ -Fe却不能发生此相变,所以在铸态组织中除了马氏体组织外还出现了 δ -Fe相。

镍铬当量比最小合金的 δ -Fe与 γ -Fe两相共存的温度区间(1140~1420℃)明显大于镍铬当量比最大合金(1285~1435℃),从而使低镍铬当量比的钢锭枝晶偏析加重,造成镍铬当量比越低的合金形成的 δ -Fe就越多,最终连成图1(c)中的网状。另外镍



(a) 镍铬当量比最小合金; (b) 镍铬当量比最大合金。

图7 两种极限成分合金的平衡相图

Fig. 7 The equilibrium phase diagram of two ultimate compositions

铬当量比最小合金的完全奥氏体化温度区间(900~1140℃)与镍铬当量比最大合金(822~1285℃)相比明显缩小,降低了这种材料在奥氏体温度区间进行锻压和热处理的温度窗口,所以镍铬当量比低的合金中大块的 δ -铁素体不容易通过锻造的热挤压和热处理的再结晶作用将其吸收,反而使得成分偏析的晶界处容易在热加工过程中重新析出 δ -铁素体。

综上所述,随着镍铬当量比的降低,组织中 δ -铁

素体的含量明显增加,在热加工过程中也越难被消除。已有研究表明, δ -铁素体作为冲击试样缺口处的启裂源,极大降低了材料的冲击性能^[6],本研究的性能试验再次表明, δ -铁素体越多的材料其室温和高温冲击韧性也越差。

4 结论

1) δ -铁素体最初出现在铸锭中,是由冷却过程

中非平衡相变引起的枝晶偏析造成的。低镍铬当量比的合金,凝固过程中形成的 δ -铁素体呈网状分布,在热变形和热处理过程中很难被完全吸收;反之高镍铬当量比的合金,凝固过程中形成的 δ -铁素体呈小块状或条状分布,热变形和热处理过程中可以被完全吸收。

2)低镍铬当量比的合金,室温平均冲击韧性差且分散性大,韧脆转变温度高;高镍铬当量比的合金室温平均冲击韧性好,韧脆转变温度低。

参考文献:

- [1] 沈邱农, 陈文辉. 超超临界汽轮机的技术特点[J]. 动力工程, 2002, 22(2): 1659.
- [2] 何阿平, 彭泽英. 1000 MW 超超临界汽轮机的技术优势与结构特点[J]. 上海电力, 2005(4): 337.
- [3] 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.
- [4] 胡小强, 肖纳敏, 罗兴宏, 等. 含 W 型 10%Cr 超超临界钢中 δ -铁素体的微观结构及其对力学性能的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(5): 553.

- [5] 赵美兰. 马氏体钢中 δ -铁素体的表征及影响[J]. 一重技术, 2011(2): 31.
- [6] 马力深, 钟约先, 马庆贤, 等. δ -铁素体对 12%Cr 超超临界转子钢冲击性能的影响[J]. 清华大学学报: 自然科学版, 2008, 48(11): 1887.
- [7] Anderko K, Schafer L, Materna-Morris E. Effect of the δ -Ferrite Phase on the Impact Properties of Martensitic Chromium Steels [J]. Journal of Nuclear Material, 1991, 179-181: 492.
- [8] Onoro J. Weld Metal Microstructure Analysis of 9-12% Cr Steels [J]. International Journal of Pressure and Piping, 2006, 83: 540.
- [9] 王强. 2Cr12NiWMoVNB 钢的 δ -铁素体含量的控制[J]. 特钢技术, 2001(3): 16.
- [10] Hilmar K D. Z-Phase in 9-12% Cr Steels [D]. Copenhagen: Technical University of Denmark, 2007.
- [11] Ryu S H, Jin Y. A New Equation for the Cr Equivalent in 9 to 12 pct Cr Steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1998, 29A: 1573.
- [12] Tchizhik A A, Tchizhik T A, Tchizhik A A. Optimization of the Heat Treatment for Steam and Gas Turbine Parts Manufactured From 9-12%Cr Steels [J]. Journal of Materials Processing Technology, 1998, 77: 226.

(上接第 16 页) 对于其他炉料粘结情况, 需要进一步进行量化研究, 以便形成统一的判断标准, 这对于保证炉况顺行具有重要意义。

2)含碳球团的粘接是在还原过程中铁连晶和氧化亚铁连晶生长出界造成的, 随着温度的升高, 铁链晶和氧化亚铁连晶长大出界速度变大, 使球团间的粘接变得严重, 下一步可以通过抑制连晶生长出界抑制粘结。

参考文献:

- [1] 范晓慧, 甘敏, 袁礼顺, 等. 氧化球团链篦机一回转窑结圈机理的研究[J]. 钢铁, 2008, 43(3): 15.
- [2] 马福辉, 杨晓源, 宁加明, 等. 昆钢球团回转窑结圈研究与预防[J]. 烧结球团, 2006, 31(5): 19.
- [3] 谌灿伦. 竖炉还原过程的悬料与结炉[J]. 钢铁, 1981(3): 47.
- [4] Wong P L M, Kim M J, Kim H S, et al. Sticking Behaviour in Direct Reduction of Iron Ore [J]. Ironmaking and Steelmaking, 1999, 26(1): 53.

- [5] Basdag A, Arol A I. Coating of Iron Oxide Pellets for Direct Reduction [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002, 31: 229.
- [6] Kortmann H A, Ritz V J, Demunnik B, et al. Improvement of DR-Pellets Related to Sticking and Process by Application of Specifically Adjusted Coating Minerals [C]// Ironmaking Conference Proceeding. Pittsburgh, 1996: 431.
- [7] Feinman J, Mac Rae D R. Direct Reduced Iron: Technology and Economics of Production and Use [M]. Warrendale, USA: The Iron and Steel Society, 1999.
- [8] Ali B, Ali I A. Coating of Iron Oxide Pellets for Direct Reduction [J]. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002, 31: 229.
- [9] Sterneland J, Jönsson P G. The Use of Coated Pellets in Optimizing the Blast Furnace Operation [J]. ISIJ International, 2003, 43(1): 26.
- [10] 张旭, 张建良, 郭豪, 等. 含碳球团生产工艺参数优化及固结机理研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊 1): 25.
- [11] 徐萌, 赵志星, 张建良, 等. 含碳球团的还原熔分行为[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(10): 11.