

10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒长大行为

李俊儒¹, 周乐育¹, 龚 臣¹, 陈 列², 佐 辉², 刘雅政¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 西宁特殊钢股份有限公司, 青海 西宁 810005)

摘 要: 通过在不同加热温度和保温时间下等温奥氏体化, 研究了 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒长大行为。结果表明: 900 ~ 1150 °C 温度区间内, 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒尺寸随加热温度升高、保温时间延长而增大, 且随保温时间延长, 晶粒尺寸均匀性下降; 由于碳氮化物在 1100 °C 以上发生溶解, 1100 °C 以上奥氏体晶粒发生粗化; 1200 ~ 1280 °C 温度区间内, 由于 δ 铁素体相的析出, 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒尺寸随加热温度升高而减小。拟合得到 900 ~ 1150 °C 温度区间内 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒生长模型为 $D = 6.67 \times 10^7 \times t^{0.303} \times \exp(-1.81 \times 10^5 / RT)$ 。

关键词: 10Cr12Ni3Mo2VN 钢; 奥氏体; 晶粒生长模型; δ 铁素体

中图分类号: TG142.73 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2014)增刊-0106-06

Growth behavior of austenite grain in heat resistant steel 10Cr12Ni3Mo2VN

LI Jun-ru¹, ZHOU Le-yu¹, GONG Chen¹, CHEN Lie², ZUO Hui², LIU Ya-zheng¹

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Xining Special Steel Co Ltd, Xining 810005, China)

Abstract: The austenite grain growth behavior of a heat resistant steel 10Cr12Ni3Mo2VN heat treated at 900-1280 °C for 10-120 min had been studied. The results show that grain size of austenite increases with the increasing of heating temperature and duration of heating time at 900-1150 °C. The results of thermodynamic calculation show that the carbonitrides completely dissolved at above 1100 °C, and leads to grain coarsening. When heat treated at 1200-1280 °C, the content of δ ferrite precipitation increases and the austenite grain sizes decrease with the increasing heat temperature. The austenite grain growth model at 900-1150 °C is established as follows: $D = 6.67 \times 10^7 \times t^{0.303} \times \exp(-1.81 \times 10^5 / RT)$.

Key words: 10Cr12Ni3Mo2VN steel; austenite; grain growth model; δ ferrite

DOI:10.13289/j.issn.1009-6264.2014.s1.021

10Cr12Ni3Mo2VN 钢属于新型 Cr-Ni-Mo-V 系马氏体耐热钢, 因具有良好的热强性和抗高温腐蚀、抗高温氧化性能, 广泛应用于蒸汽轮机制造行业, 主要用于制造 1000 MW 超超临界机组末级叶片^[1-2]。超超临界机组末级叶片工作条件极其复杂, 对热强性、热稳定性要求高^[3]。目前国内尚不能自主生产高品质 10Cr12Ni3Mo2VN 钢, 高品质钢材仍需进口, 严重制约我国超超临界机组的研究发展。目前国内对于该钢种的研究工作较少, 关于 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒长大规律的研究工作未见报道。

晶粒尺寸能够直接影响钢的综合力学性能, 细晶强化是目前唯一能够同时提高钢的强度和韧性的强

化方式, 但是由于耐热钢工作温度高, 而高温下晶界变弱, 晶界的变形会增加蠕变变形, 因此耐热钢一般不靠细化晶粒来强化; 另一方面如果晶粒过于粗大则会严重增加耐热钢脆性, 产生不利影响, 因此耐热钢必须严格控制晶粒尺寸^[4-7]。10Cr12Ni3Mo2VN 钢最终热处理工艺为淬火 + 回火^[8-10], 要求热处理后平均晶粒度级数大于 4 级^[11]。

本文主要研究了 10Cr12Ni3Mo2VN 钢的奥氏体晶粒长大规律, 分析了温度、时间参数以及碳氮化物和 δ 铁素体对奥氏体晶粒长大的影响, 并通过拟合得到 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒长大的 Arrhenius^[12-13] 数学模型, 为 10Cr12Ni3Mo2VN 钢的热加工工艺及热处理工艺提供了理论依据。

1 实验材料及方法

实验用 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢取自经 700 °C 回火的锻材, 其化学成分(质量分数, %) 为(C: 0.11, Si: 0.20, Mn: 0.75, Cr: 11.8, Ni: 2.7, Mo:

收稿日期: 2013-10-18; 修订日期: 2014-02-14

基金项目: 国家“863”计划项目(2012AA03A502)

作者简介: 李俊儒(1990—), 男, 博士, 从事钢铁材料组织性能控制研究, E-mail: lijunru_ustb@163.com。

通讯作者: 刘雅政, 女, 教授, E-mail: lyzh@ustb.edu.cn。

1.7, V: 0.3, N: 0.04)。试样原始显微组织为回火马氏体组织,如图 1 所示。

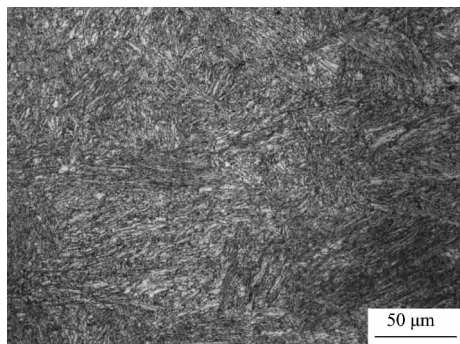


图 1 试样奥氏体化前的原始组织

Fig. 1 Microstructure of steel 10Cr12Ni3Mo2VN before austenitizing treatment

将试样加工为 14 mm × 14 mm × 12 mm 方块,置于加热炉中,在不同的加热温度和保温时间下进行等温奥氏体化。在 900、950、1000、1050、1100、1150、

1200、1250 和 1280 °C 不同温度下分别保温 30 min,研究加热温度对奥氏体晶粒长大行为的影响;在 1150 °C 分别保温 10、30、60 和 120 min,研究保温时间对奥氏体晶粒长大行为的影响;试样奥氏体化后采用油冷淬火,淬火后将试样从中心处剖开,观察中心剖面处原奥氏体晶粒及 δ 铁素体。按照国标 GB/T 6394 - 2002 采用直线截点法测量奥氏体晶粒平均尺寸,通过 Imagetool 软件统计 δ 铁素体面积含量分数。

2 结果与分析

2.1 加热温度对奥氏体晶粒长大行为的影响

不同加热温度下保温 30 min 后原始奥氏体晶粒形貌如图 2 所示,平均奥氏体晶粒尺寸与加热温度的关系曲线如图 3 所示。由图 2 和图 3 可以看出 900 ~ 1200 °C 之间,奥氏体晶粒随加热温度升高而长大,其中 900 ~ 1050 °C 温度区间内,奥氏体晶粒

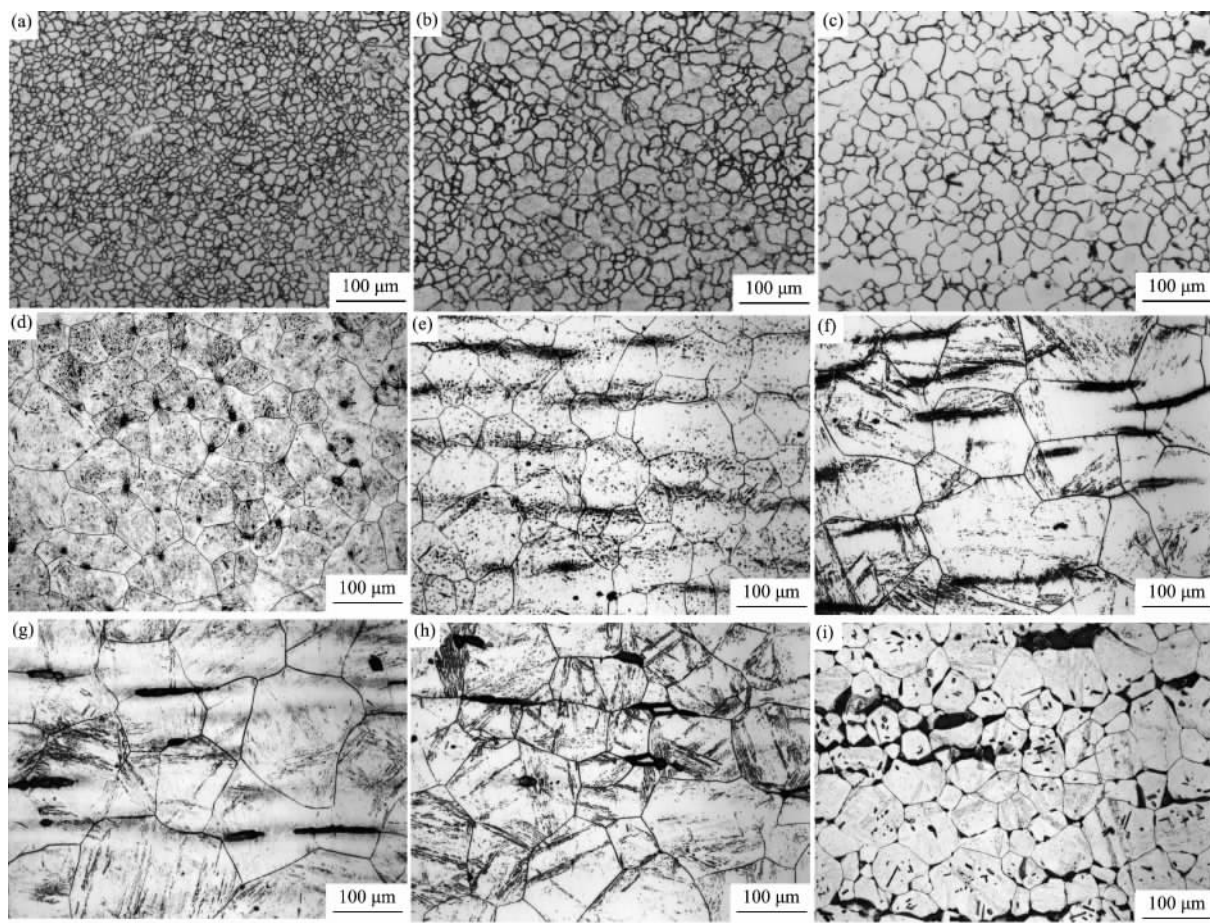


图 2 不同加热温度下保温 30 min 后原奥氏体晶粒

Fig. 2 Austenite grain size of the steel after heat treatment at different temperatures for 30 min

(a) 900 °C; (b) 950 °C; (c) 1000 °C; (d) 1050 °C; (e) 1100 °C; (f) 1150 °C; (g) 1200 °C; (h) 1250 °C; (i) 1280 °C

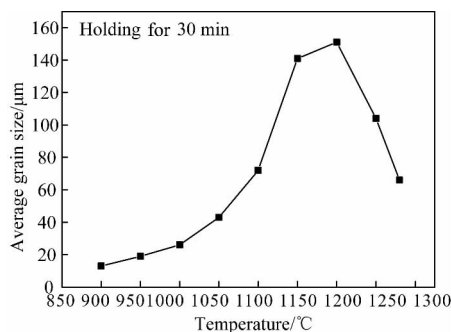


图3 平均奥氏体晶粒尺寸-加热温度关系曲线

Fig. 3 Curve of average austenite grain size with heat temperature

尺寸随加热温度升高增长较为缓慢; 1100 ~ 1150 °C 温度区间内, 奥氏体晶粒尺寸随温度升高急剧增大; 1150 ~ 1200 °C 温度区间内奥氏体晶粒尺寸随温度升高增长变缓; 1200 ~ 1280 °C 奥氏体晶粒尺寸随温度升高急剧减小。结果表明 10Cr12Ni3Mo2VN 晶粒粗化温度在 1050 ~ 1100 °C 之间。

10Cr12Ni3Mo2VN 在 1100 °C 附近发生粗化是因为碳氮化物发生溶解, 图 4 为利用 JMatPro 软件计算所得 10Cr12Ni3Mo2VN 平衡相图, 由图可以看出 1100 °C 以下, 10Cr12Ni3Mo2VN 钢中存在碳氮化物 $M_{23}C_6$ 、 $M(C, N)$, 图 5 为 1000 °C 加热保温 30 min 后晶界处 SEM 形貌, 可以在晶界处观察到明显的碳氮化物析出相(图中箭头所指)。奥氏体晶粒长大过程中当晶界移动遇到析出相质点时, 质点往往对晶界起到钉扎作用^[14], 1100 °C 以下, 由于碳氮化物的存在, 如 VN, 其钉扎作用阻碍了奥氏体晶界移动, 起到了细化晶粒的作用, 因此 900 ~ 1100 °C 温度区间内, 奥氏体晶粒随加热温度升高增长较为缓慢。1100 °C 以上碳氮化物溶解消失, 钉扎作用消失, 导致 1100 ~ 1150 °C 温度区间内, 奥氏体晶粒尺寸随温度升高迅速增长。

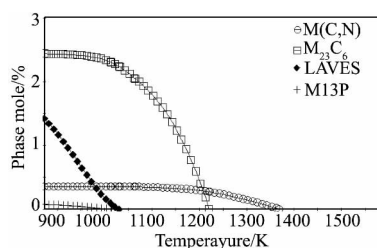


图4 10Cr12Ni3Mo2VN 钢平衡相图

Fig. 4 Equilibrium phase diagram of 10Cr12Ni3Mo2VN steel

1200 ~ 1280 °C 之间, 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒尺寸随加热温度升高而减小, 出现与 900 ~

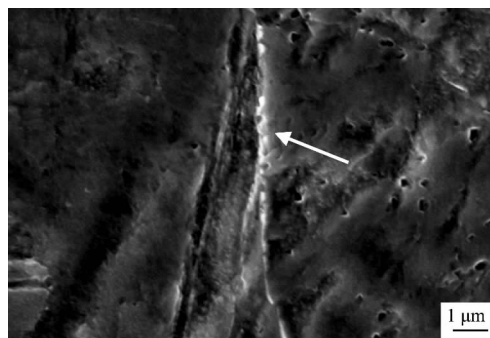


图5 10Cr12Ni3Mo2VN 钢 1000 °C 保温 30 min 后晶界处的碳氮化物

Fig. 5 Carbonitride at the grain boundary of 10Cr12Ni3Mo2VN steel after heat treated at 1000 °C for 30 min

1200 °C 温度范围内相反的规律, 这主要是由 δ 铁素体的析出造成的。10Cr12Ni3Mo2VN 钢 δ 铁素体析出温度约为 1200 °C, 而铁碳相图中 δ 铁素体析出温度在 1400 °C 以上, 这是由于 10Cr12Ni3Mo2VN 钢中 Cr、Mo 含量较高, 而 Cr、Mo 属于缩小奥氏体区元素, 因此 10Cr12Ni3Mo2VN 钢 δ 铁素体析出温度大幅降低^[14]。图 6 为 10Cr12Ni3Mo2VN 钢 1050 ~ 1280 °C 加热保温 30 min 后组织中 δ 铁素体含量与温度关系曲线。由图 6 可以看出, 1050 ~ 1150 °C 温度区间内, 铁素体含量变化不大, 均小于 1%, 1200 ~ 1280 °C 之间 δ 铁素体含量随温度升高迅速增加, 由 1200 °C 时的 2% 增长至 1280 °C 时的 15%。图 7 为 1050 °C 和 1280 °C 保温 30 min 后组织中 δ 铁素体形貌(δ 铁素体如图中箭头所指), 可以看出 1280 °C 保温 30 min 后 δ 铁素体含量明显多于 1050 °C 保温 30 min 后 δ 铁素体含量。图 8 为以 500 °C/s 的升温速度加热至 1250 °C 保温 20 s 后 10Cr12Ni3Mo2VN 钢中的 δ 铁素体(图中箭头所指区域), 由图 8 可以看出, 保温 20 s 后 δ 铁素体已经析出, 且 δ 铁素体主要沿奥氏体晶界析出(如图 2i 所示), 而此时奥氏体晶粒尚未长大。 δ 铁素体作为析出相与碳氮化物作用类似, 同样能对奥氏体晶界的迁移起到阻碍作用, 并且 δ 铁素体数量、尺寸远大于 VN 等碳氮化物, 因此其对奥氏体晶粒晶界迁移的阻碍作用更大, 晶粒细化作用更强。1150 ~ 1200 °C 温度区间内 δ 铁素体随温度升高含量增加较少, 其细化作用小于温度升高带来的粗化作用, 因此奥氏体晶粒仍随温度升高而长大, 但长大速率缓慢。1250 ~ 1280 °C 温度区间内 δ 铁素体大量析出, δ 铁素体对奥氏体晶粒的细化作用大于温度升高带来的粗化作用, 因此出现奥氏体晶粒尺寸随温度升

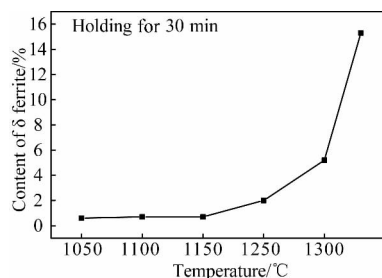


图6 铁素体含量-加热温度关系曲线

Fig. 6 Curves of ferrite content with heat temperatures

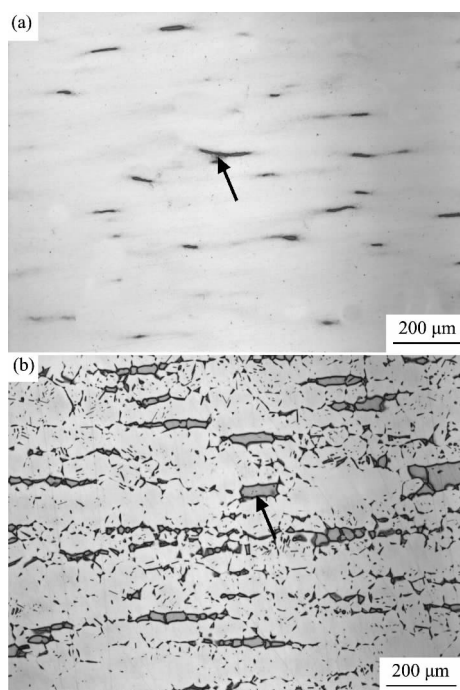


图7 不同温度保温 30 min 后 10Cr12Ni3Mo2VN 钢中 δ 铁素体形貌

Fig. 7 δ ferrite in 10Cr12Ni3Mo2VN steel after heat treated at different temperatures for 30 min

(a) 1050 °C; (b) 1280 °C

高而急剧减小的现象。

2.2 保温时间对奥氏体晶粒长大行为的影响

1150 °C 下保温 10、30、60 和 120 min 后奥氏体晶

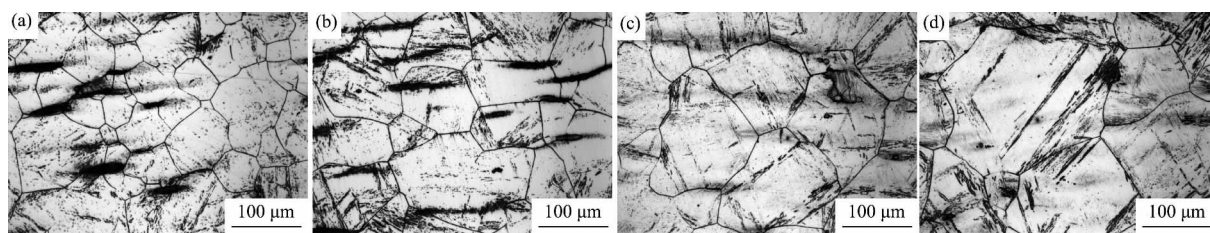


图9 1150 °C 不同保温时间奥氏体晶粒

Fig. 9 Austenite grain size after heat treated at 1150 °C for different time (a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 120 min

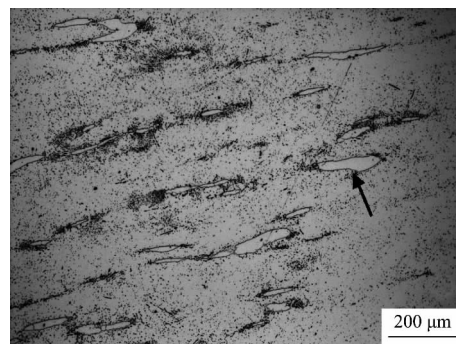


图8 1250 °C 保温 20 s 后 10Cr12Ni3Mo2VN 钢中 δ 铁素体形貌

Fig. 8 δ ferrite in 10Cr12Ni3Mo2VN steel after heat treated at 1250 °C for 20 s

粒形貌如图 9 所示,测量所得平均奥氏体晶粒尺寸与保温时间的关系曲线如图 10 所示。由图 9 和图 10 可以看出 1150 °C 下,10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒随保温时间延长而长大,由 10 min 时的 102 μm 增长至 120 min 时的 213 μm,且增长速率随保温时间延长而变缓。不同保温时间后奥氏体晶粒尺寸分布图如图 11 所示,由图 11 可以看出保温 10 和 30 min 后奥氏体晶粒尺寸分布存在明显的单峰,为典型正态分布,而保温 60 min 和 120 min 后奥氏体晶粒尺寸分布不存在明显单峰,均匀性下降。研究结果表明 10Cr12Ni3Mo2VN 钢晶粒尺寸随保温时间的延长均匀性下降。

3 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒生长模型

奥氏体晶粒长大过程是自发过程,通常随温度升高或时间延长而不断连续长大,奥氏体晶粒长大过程可用 Arrhenius 模型描述^[12-13],Arrhenius 模型方程式如公式 1 所示:

$$D = A \times t^n \times \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

式中 D 为奥氏体平均晶粒尺寸,μm; A 、 n 为常数,与

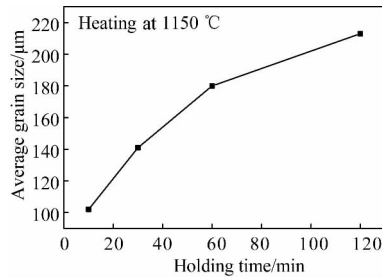


图10 1150 °C 平均奥氏体晶粒尺寸-保温时间关系曲线

Fig. 10 Curve of average austenite grain size with holding time at 1150 °C

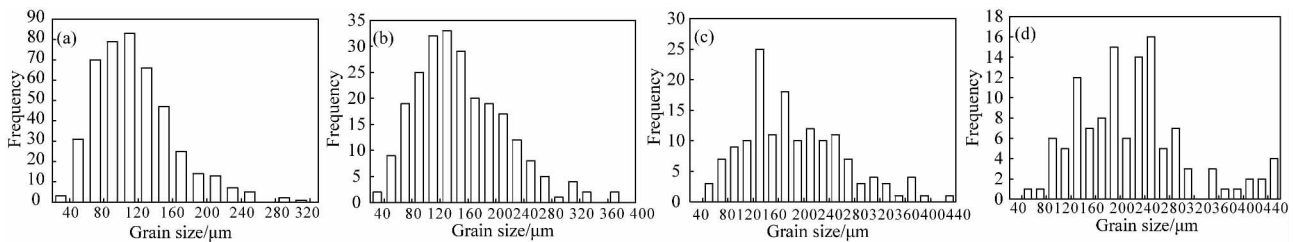


图11 1150 °C 不同保温时间奥氏体晶粒尺寸分布图

Fig. 11 Austenite grain size distribution after heat treated at 1150 °C for different time

(a) 10 min; (b) 30 min; (c) 60 min; (d) 120 min

$$D = 6.67 \times 10^7 \times t^{0.303} \times \exp(-1.81 \times 10^5 / RT) \quad (2)$$

图12 为利用拟合所得晶粒长大模型计算所得结果与实测值的对比,由图12可以看出,利用模型 $D = 6.67 \times 10^7 \times t^{0.303} \times \exp(-1.81 \times 10^5 / RT)$ 计算所得计算值与实测数值符合效果良好。

4 结论

1) 900 ~ 1150 °C, 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒尺寸随加热温度升高而长大,900 ~ 1050 °C,由于碳氮化物的钉扎作用奥氏体晶粒随加热温度升高增长较为缓慢,1100 °C 以上碳氮化物溶解,奥氏体晶粒随温度升高增长迅速,表明 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体粗化温度在 1050 ~ 1100 °C 之间;1200 ~ 1280 °C 由于 δ 铁素体的析出,阻碍了奥氏体晶粒长大过程中晶界的迁移,导致奥氏体晶粒尺寸随温度升高而减小;

2) 1150 °C 加热保温,10Cr12Ni3Mo2VN 钢随保温时间延长奥氏体晶粒尺寸增加,保温 10 min 和 30 min 后晶粒尺寸呈正态分布,保温 60 min 和 120 min 后晶粒尺寸分布不均匀,表明 10Cr12Ni3Mo2VN 钢奥氏体晶粒尺寸随保温时间延长均匀性下降;

3) 900 ~ 1150 °C, 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐

材料有关; t 为保温时间, s; Q 为晶界激活能, J/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为加热温度, K。

由图3可知,10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢在 900 ~ 1150 °C 温度区间内,奥氏体晶粒随加热温度升高而长大,1200 ~ 1280 °C 由于 δ 铁素体的析出,奥氏体晶粒随加热温度升高而减小,因此仅对 900 ~ 1150 °C 温度区间内数据进行拟合。利用迭代法拟合得出公式1中各项参数值: $A = 6.67 \times 10^7$, $n = 0.303$, $Q = -1.81 \times 10^5$ J/mol, 代入公式1得到 10Cr12Ni3Mo2VN 钢在 900 ~ 1150 °C 温度区间内的晶粒长大模型,如公式2所示:

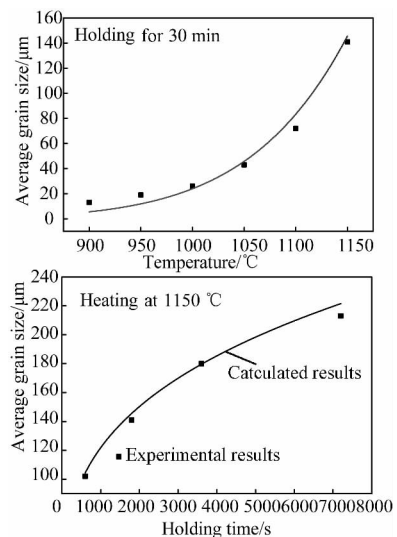


图12 计算值与实测值对比

Fig. 12 Comparison of the calculated and experimental results

热钢奥氏体晶粒长大规律符合 Arrhenius 模型,利用迭代法拟合得出 10Cr12Ni3Mo2VN 马氏体耐热钢奥氏体晶粒长大模型为 $D = 6.67 \times 10^7 \times t^{0.303} \times \exp(-1.81 \times 10^5 / RT)$,模型计算所得结果与实测结果符合效果理想。

参 考 文 献

- [1] 廖洪军,姚长贵,王 敏,等. 汽轮机叶片钢 1Cr12Ni3Mo2VN 热处理工艺[J]. 宝钢技术 2009 (1): 56-59.
LIAO Hong-jun, YAO Chang-gui, WANG Min, et al. Heat treatment technology for blade steel 1Cr12Ni3Mo2VN for steam turbines[J]. Baosteel Technology 2009 (1): 56-59.
- [2] 谢学林,杨 钢,陈敬超,等. 热处理工艺对 1Cr12Ni3Mo2VN 耐热钢力学性能的影响[J]. 热处理 2009 24(5): 35-40.
XIE Xue-lin, YANG Gang, CHEN Jing-chao, et al. Effect of heat treatment process on mechanical property of 1Cr12Ni3Mo2VN heat resistant steel[J]. Heat Treatment 2009 24(5): 35-40.
- [3] 杨钢,王立民,程世长,等. 蒸汽轮机用叶片钢的研究进展[J]. 特钢技术 2009 15(3): 1-7.
YANG Gang, WANG Li-min, CHENG Shi-chang, et al. Review and prospect of blade steel used for steam turbine[J]. Special Steel Technology 2009, 15(3): 1-7.
- [4] 赵钦新,朱丽慧. 超临界锅炉耐热钢研究[M]. 北京: 机械工业出版社 2010.
- [5] 孙述利,何文武,张敏刚,等. P92 耐热钢加热过程中奥氏体晶粒长大规律[J]. 塑性工程学报 2013 20(3): 92-96.
SUN Shu-li, HE Wen-wu, ZHANG Min-gang, et al. Grain growth rule of austenite grain in the heating process of P92 heat resistant steel[J]. Journal of Plasticity Engineering 2013 20(3): 92-96.
- [6] 岳重祥,张立文,廖舒伦,等. GCr15 钢奥氏体晶粒长大规律研究[J]. 材料热处理学报 2008 29(1): 94-97.
YUE Chong-xiang, ZHANG Li-wen, LIAO Shu-lun, et al. Research on austenite grain growth behavior of GCr15 steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2008 29(1): 94-97.
- [7] 惠卫军,董 瀚,翁宇庆. 42CrMoVNb 细晶高强度钢的力学行为[J]. 材料热处理学报 2005 26(5): 57-61.
HUI Wei-jun, DONG Han, WENG Yu-qing. Mechanical behavior of fine-grained high strength 42CrMoVNb steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2005 26(5): 57-61.
- [8] 杨 钢,刘新权,杨沐鑫,等. 1Cr12Ni3Mo2VN(M152) 耐热钢的脆化机制[J]. 特钢技术 2009 15(4): 14-24 59.
YANG Gang, LIU Xin-quan, YANG Mu-xin, et al. Research on brittleness of heat resistant steel 1Cr12Ni3Mo2VN(M152) [J]. Special Steel Technology 2009 15(4): 14-24 59.
- [9] 谢学林,杨 钢,傅 骏,等. 淬火冷却速度对耐热钢 1Cr12Ni3Mo2VN 组织和性能的影响[J]. 特殊钢 2010 31(1): 57-59.
XIE Xue-lin, YANG Gang, FU Jun, et al. Effect of quenching cooling rate on structure and mechanical properties of heat-resistant steel 1Cr12Ni3Mo2VN[J]. Special Steel 2010 31(1): 57-59.
- [10] 谢学林,杨 钢,王泽忠,等. 高温回火对 1Cr12Ni3Mo2VN 耐热钢力学性能和组织的影响[J]. 特殊钢 2010 31(2): 51-53.
XIE Xue-lin, YANG Gang, WANG Ze-zhong, et al. Effect of high temperature tempering on structure and mechanical properties of heat-resistant steel 1Cr12Ni3Mo2VN[J]. Special Steel 2010 31(2): 51-53.
- [11] 黄晓斌,罗通伟,何晓辉. 汽轮机末级叶片用钢 1Cr12Ni3Mo2VN 的研制[J]. 特钢技术 2005 (3): 51-57.
HUANG Xiao-bin, LUO Tong-wei, HE Xiao-hui. Development of exhaust stage blade steel 1Cr12Ni3Mo2VN for steam turbine[J]. Special Steel Technology 2005 (3): 51-57.
- [12] Seok-Jae L, Young-Kook L. Prediction of austenite grain growth during austenitization of low alloy steels[J]. Materials and Design 2008 29(9): 1840-1844.
- [13] Zhang S S, Li M Q, Liu Y G, et al. The growth behavior of austenite grain in the heating process of 300M steel[J]. Materials Science and Engineering A 2011 528: 4967-4972.
- [14] 宋维锡. 金属学[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社 1989.