应用技术

热处理对超临界材料C12A钢组织与性能的影响

韩 刚，刘仲礼，武 明，王明佳
（烟台台海玛努尔核电设备股份有限公司技术中心，山东烟台 264003）

摘要：通过对超/超超临界火电机组用C12A耐热钢正火后进行不同回火温度的处理，研究了回火温度对其组织和性能的影响。结果表明，C12A材质在铸态下由板条马氏体和少量铁素体组成，经过正火加高温回火处理后，马氏体板条发生多边化回复，板条间分布弥散析出的碳氮化物，随回火温度的升高，马氏体形态和析出物的分布出现明显的变化。在730～810 ℃范围强度随回火温度升高而下降，回火温度继续升高，强度开始回升，伸长率则呈现相反的趋势。回火温度在750～770 ℃范围内，材料在保持强度适中的同时，得到较高的塑性和伸长率，具有较好的综合性能。

关键词：C12A钢；热处理；强度；伸长率
中图分类号：TG142.24 **文献标识码：**A **文章编号：**1001–4977（2013）08–0777–04

Effect of Heat Treatment for Microstructure and Properties of Super-Critical C12A Steel

HAN Gang, LIU Zhong-li, WU Ming, WANG Ming-jia
(Technical center, Yantai TaihaiManuer Nuclear Equipment Co., Ltd., Yantai 264003, Shandong, China)

Abstract: In this paper, the effect of tempering temperature on microstructure and properties of C12A heat-resistant steel was studied. The results show that the microstructure of as-cast C12A comprises lath-type martensite and a small amount of ferrite, however, the morphology lath-type martensite changed to polygon, among which there exist some carbonitride after normalizing and tempering. With higher tempering temperature, obvious changes of martensite morphology and precipitation distribution take place. As a result, at the range of 730-810 ℃, the tensile strength decrease with the tempering temperature increase, but increase when above 810 ℃, while the elongation has the opposite results. When tempering at the range of 750-770 ℃, this kind of material has good comprehensive properties.

Key words: C12 steel; heat treatment; strength; elongation

20世纪70年代初，美国橡树岭国家实验室（ORNL）与美国CE公司联合开发出一种新型耐热钢，在原有的9Cr-1Mo钢的基础上，通过添加微量合金元素V、Nb、N等，并控制合金中C的含量而形成的一种改良型9Cr-1Mo耐热钢[1]。1984年，该钢种纳入ASTM A335标准，成为管道和集箱用受压管道用钢。但该材质的铸件直到1995年才在美国研制成功，并被纳入ASTM A217标准中，命名为C12A，用于制造高温承压件用马氏体不锈钢和合金钢铸件[2]，在火电站锅炉中通常用作阀门铸件与P91、T91钢管配套使用。

C12A为马氏体耐热钢，由于此钢种含有很高的Cr、Mo、V、Nb等合金化元素，在热处理过程中会析出大量不同类型的碳（氮）化物，使板条马氏体的形态发生改变，进而影响铸件的使用性能[3]。因此，分析热处理过程中各种相的变化对于研究C12A铸件的组织和性能是非常重要的。本文通过分析铸态和热处理后材料的组织变化，确定了C12A材质马氏体耐热钢铸件的最佳热处理工艺。

1 试验材料及方法

1.1 试验用钢

试验采用浇注C12A阀体时的随箱试块，试块尺寸200 mm×150 mm×60 mm，阀体采用电弧炉+AOD的熔炼工艺，出钢量18 t，浇注温度1 550 ℃，化学成分见表1。

表1 试块化学成分

Table 1 Chemical composition of block w_B/%

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Nb	Ni	Al	N	Fe
0.098	0.32	0.4	8.65	0.98	0.25	0.082	0.17	0.005	0.033	余量

1.2 热处理工艺试验设计

C12A阀体在服役过程中长期承受高温水汽的作用，处于高温高压的工况条件下，需要材料具有高的

收稿日期：2013–03–22收到初稿，2013–04–10收到修订稿。
作者简介：韩刚（1985-），男，工程师，主要从事材料冶金方面的研究工作。电话：0535-6723587；E-mail：hangang00789@163.com
通讯作者：刘仲礼，男，高级工程师，博士，E-mail：liuzhongli08@hotmail.com

蠕变强度、持久强度和持久塑性，其组织应为回火板条状马氏体。考虑到该材质具有良好的淬透性和抗回火稳定性，因此其热处理工艺选择为正火+高温回火。

根据ASTM A217标准规定，正火温度选择1 040～1 080 ℃，回火温度选择730～780 ℃。V & M公司[4]通过研究发现，在1 040～1 080 ℃正火时，大部分碳化物溶解并不发生明显的晶粒长大，而在730～780 ℃回火马氏体组织中碳化物能均匀析出，提高材料的使用性能。

对于耐热钢来说，回火温度会对其力学性能和高温持久性能产生很重要的影响。因此，本文对材料正火后进行不同温度的回火处理，通过JMatpro 3.0软件计算出C12A材料的相图，得出A_1点为812 ℃，A_3点为854 ℃。综合考虑标准规定，选择正火温度1 050 ℃，回火温度为730 ℃、750 ℃、770 ℃、790 ℃、810 ℃及830 ℃，分析了材料在标准规定的回火温度范围及A_1点附近温度回火后组织和力学性能的变化，以期获得最佳的热处理工艺。

1.3 试验方法

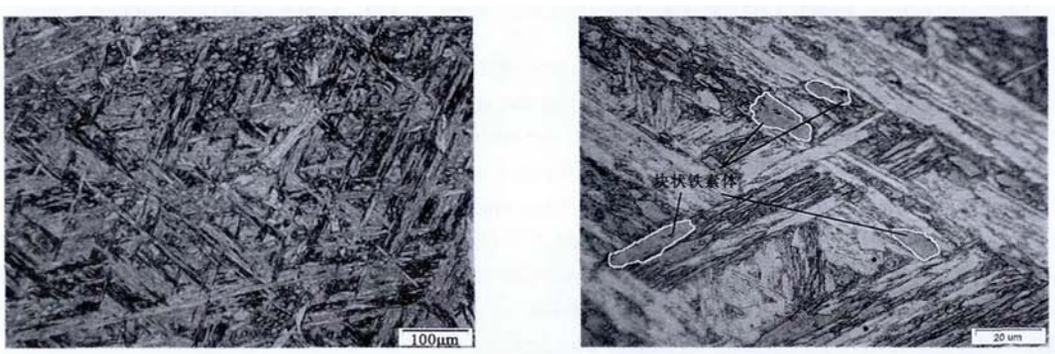
试样的热处理在马弗炉中进行，控温精度±10 ℃。拉伸试验依据《EN10002-1》标准，将材料加工成直径为10 mm、标距为50 mm的圆柱形拉伸试样，采用CMT5205电子万能试验机进行拉伸试验。金相试样经机械抛光后，采用苦味酸进行侵蚀后在OLYMPUS BX51U型金相显微镜下观察微观组织。

2 试验结果与分析

2.1 组织与性能

图1和图2分别为C12A阀体试样的铸态及正火态微观组织图。可以看出铸态组织为明显的板条马氏体，但是其板条较宽，组织较粗大，且其中存在少量块状的铁素体（图1b所示）。

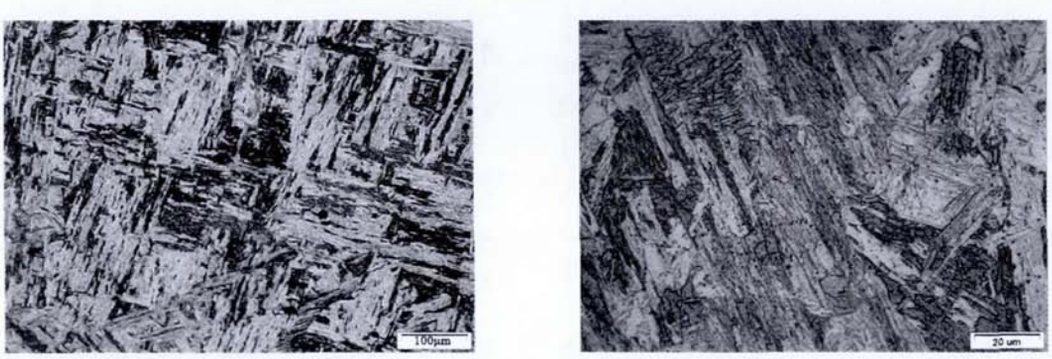
正火后，组织中白色的铁素体消失，为全板条马氏体，由许多成群的、相互平行排列的板条组成，且板条间基本观察不到析出物的存在，说明在该正火温度下析出物溶解。从高倍图中可以明显看出，马氏体板条较铸态组织均匀细小，这也导致了正火态的硬度值略高于铸态，如图3所示。



(a) (b)

图1 铸态组织

Fig. 1 As-cast microstructure



(a) (b)

图2 正火态组织

Fig. 2 Normalized microstructure

2.2 回火温度对组织和性能的影响

2.2.1 回火温度对组织的影响

图4为不同温度回火后的微观组织。从图中可以看出，回火后材料为典型的回火马氏体组织，当回火温度较低时（730～750 ℃），马氏体板条还保持着较大的位向关系，马氏体板条多边化回复不充分，回火后的析出物细小弥散地分布在马氏体板条内部。

随着回火温度的升高（770～790 ℃），马氏体板

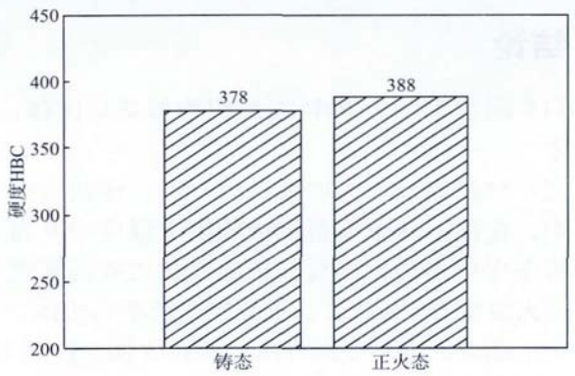


图3　铸态与正火态硬度对比图

Fig. 3 As-casted and normalized hardness

条发生明显的多边化回复，位向关系不明显，形成较充分的位错网格。同时，析出物逐渐增多，至790 ℃已呈现明显的聚集长大现象。回火温度进一步升高(810 ℃)，马氏体板条已不再保持原来的形态，出现了小块的白色铁素体区域，大量的析出物在晶界周围聚集。至830 ℃回火温度，组织中又出现了平行排列的马氏体板条组织，说明该温度已经超过了材料的Ac_1点，回火时发生部分奥氏体化，在空冷的过程中又重新生成了板条马氏体组织。

2.2.2　回火温度对力学性能的影响

图5和图6分别为给出了不同温度回火后材料的力学性能。从图中可以看出，C12A钢经1 050 ℃正火后，材料的强度和硬度随着回火温度的升高而逐渐下降，而伸长率随回火温度的升高而逐渐上升，当回火温度达到810 ℃时，其屈服和抗拉强度都达到最低值408 MPa和597 MPa，硬度达到最低值HRC188，而伸长率达到最高为29%。回火温度继续升高，强度和硬度出现回升，而伸长率有所下降。

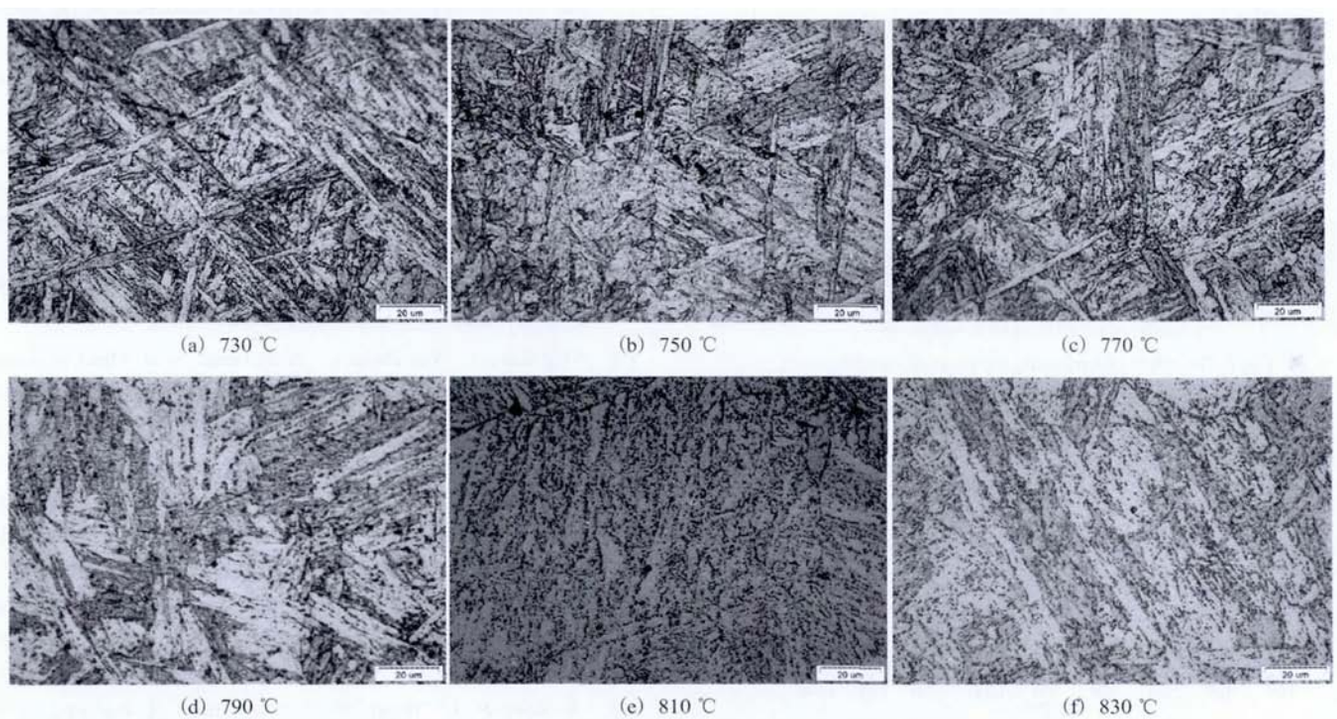


图4　不同回火温度后的微观组织图

Fig. 4 Microstructure after tempering at different temperatures

2.3　分析与讨论

C12A钢是一种淬透性很高的材质，严泽生[5]通过试验得出，这种钢奥氏体向马氏体转变的上、下临界冷却速度分别为10 ℃/min和2 ℃/min，即冷速在10 ℃/min以上为全马氏体组织，2 ℃/min以下则不产生马氏体，而在这两临界冷速之间则为混合组织，这与本文通过JMatpro 3.0软件计算其CCT曲线得出的临界冷却速度相符。根据铸锭凝固过程的温度场模拟结果，其冷却速度大于2 ℃/min，因此，铸态组织为板条马氏体+少量铁素体。为了分析铸态下可能存在的析出物，通过软件计算了这种材料平衡状态下的相组成，如图7所示，从相图可以看出，平衡状态下的第二相主要为M(C，N)，$M_{23}C_6$以及少量的M_6C和M_2(C，N)。

材料在经过正火+回火热处理后，组织为典型的回火马氏体，由马氏体板条、高密度位错和弥散分布的析出物组成。其中马氏体板条发生碎化，位错网格化，使材料变得更加稳定。同时，析出相也会逐渐发生变化，正火后，析出相基本全部溶入基体，在随后的回火过程中，析出相以$M_{23}C_6$和MX为主，可能存在少量的M_2X相（ε-Cr_2N，Nb_2C）[6-7]。大量弥散细小的$M_{23}C_6$和MX型碳氮化物对位错产生强烈的钉扎作用，阻碍位错的运动，为材料的主要强化方式之一[8-10]。另外，C12A钢中含有大量的合金元素，对材料起到固溶强化的作用，与位错强化和析出强化共同作用使材料具有

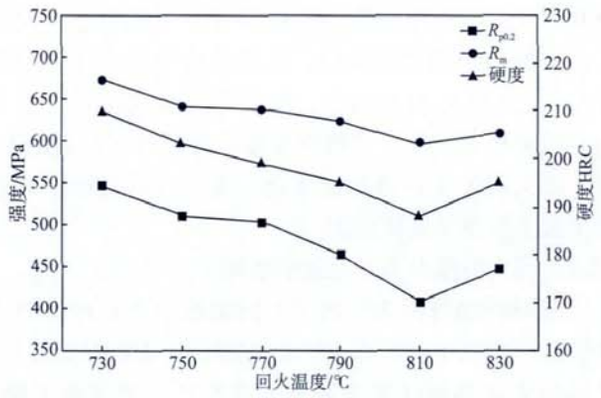


图5 回火温度对C12A强度和硬度的影响

Fig. 5 The effect of tempering temperature on strength and hardness

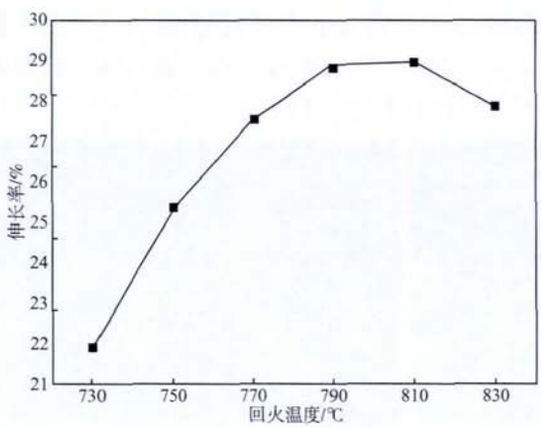


图6 回火温度对伸长率的影响

Fig. 6 The effect of tempering temperature on elongation

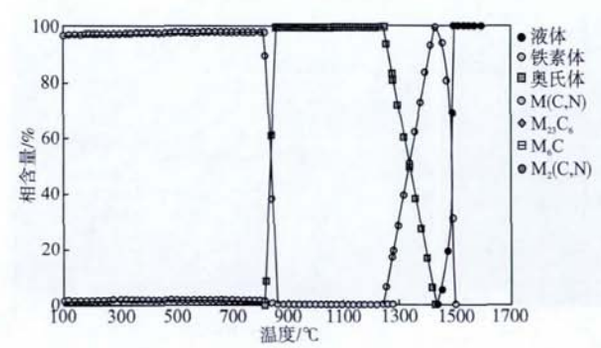


图7 C12A相图

Fig. 7 Phase diagram of C12A

很高的强度。材料在回火后，随着回火温度的升高，结合图4~图6的组织与性能可以看到，730 ℃回火后，马氏体板条仍保持较大的位向关系，多边化回复不充分，析出物较少，因此其强度很高，塑性稍显不足。在750～770 ℃回火后，板条发生充分多边化回复，析出物比较均匀细小，强度和伸长率适中。而790 ℃回火后，碳化物已经发生了明显的偏聚，会形成局部的弱区，影响材料的使用性能。回火温度达到830 ℃时，由于板条马氏体的重新生成而导致其强度增加，塑性下降[11]。因此，最佳回火温度为750～770 ℃。

3 结论

(1) 耐热钢C12A的铸态组织为板条马氏体+少量铁素体。

(2) 材料经过正火加高温回火后，得到回火马氏体组织，在730～810 ℃范围内随回火温度的升高，马氏体板条发生多边化回复，析出物长大并逐渐发生聚集。回火温度升至830 ℃，重新生成板条马氏体。

(3) 随着回火温度的升高，材料的强度逐渐下降，塑性逐渐上升，至810 ℃出现拐点。

(4) C12A耐热钢在750～770 ℃回火后具有较好的综合性能，最佳的回火温度为750～770 ℃。

参考文献：

[1] Lin Zhaojie，Cheng Shichang，Zhong Qianxia，et al. Production and Application of Seamless Tube and Pipe of Steel 91 [J]. Special Steel，1996，17 (6)：21.

[2] Bush D R. An introduction to the 9Cr-1Mo-V alloys [J]. Winter，2001，13 (1)：10.

[3] Han peichun. Research on melted generated phases representation and heat treatments influence and mechanical properties of heat-resistant steel C12A [D]. Dissertation for the Master Degree in Engineering，2010.

[4] Haarmann K，Vaillant J C，Vandenberghe B，et al. The T91/P91 Book[M]. Vallourec& Mannesmann Tubes，1999.

[5] Ning Baoqun，Yan Zesheng，Fu Jicheng，et al. Effect of cooling rate on phase transformation process and microstructure of T91 ferritic heat resistant steel [J]. Iron and Steel，2009，44 (7)：71–75.

[6] Orlova A，Bursik J，Kucharova K，et al. Microstructural development during high temperature creep of 9% Cr steel [J]. Materials Science and Engineering A，1998，245：39–48.

[7] Maile K. Evaluation of microstructural parameters in 9-12% Cr-steels [J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping，2007，84：62–68.

[8] Grobner P J，Hagel W C. The effect of molybdenum on high-temperature properties of 9 pct. Cr steel [J]. Metallurgical Transactions，1980，11A (4)：633–642.

[9] Senior B A，Noble F W. Annealing behavior of deformation-induced voids in 9Cr-1Mo steel [J]. Materials Science and Technology，1985，1 (11)：452–461.

[10] Zavaleta Gutierrez N，De Cicco H，et al. Evolution of precipitated phases during prolonged tempering in a 9% Cr1% MoVNb ferritic-martensitic steel：Influence on creep performance [J]. Materials Science and Engineering A，2011，528：4019–4029.

[11] Tokunaga T，Hasegawa K，Masuyama F. Phase transformation behavior of Grade 91 ferritic steel [J]. Materials Science and Engineering A，2009，510–511：158–161.

(编辑：刘冬梅，ldm@foundryworld.com)