

T92 钢在蠕变过程中 Laves 相的析出与熟化行为

郝曼曼¹, 彭碧草¹, 王起江^{1,2}, 张澜庭¹

(1. 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200240; 2. 宝钢股份研究院, 上海 201900)

摘 要: 用透射电子显微镜和 JMatPro 模拟软件, 对 T92 钢在 650 °C, 120 MPa 条件下蠕变时 Laves 相的析出和熟化行为进行了研究。结果表明: T92 钢中 Laves 相的溶解温度为 710.5 °C, 所以其在 730~800 °C 回火后的供货态中不含 Laves 相; 但在 650 °C 蠕变和时效 30 h 后钢中均析出了 Laves 相; Laves 相易于依附于 $M_{23}C_6$ 形核是由于钨、硅在 $M_{23}C_6$ 周围的富集; 在蠕变过程中 Laves 相的熟化速率约为 $19.6 \text{ nm}^3/\text{s}$, 与时效过程对比发现, 应力会促进 Laves 相的熟化过程。

关键词: T92 钢; Laves 相; 蠕变; 熟化

中图分类号: TG115

文献标志码: A

文章编号: 1000-3738(2011)10-0032-04

Precipitation and Coarsening of Laves Phases in T92 Steels in the Process of Creep

HAO Man-man¹, PENG Bi-cai¹, WANG Qi-jiang^{1,2}, ZHANG Lan-ting¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China;

2. Research Institute, Baoshan Iron & Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: The precipitation and coarsening behavior of Laves phase in T92 steels under the conditions of 650 °C and 120 MPa had been studied by using transmission electron microscopy and the simulation software of JMatPro. The results show that the solution temperature of Laves phases in T92 steels was 710.5 °C, so there was no Laves phase existing in the as-received condition after tempering between 730 and 800 °C. The Laves phase precipitated when the steel crept at 650 °C and aged for 30 hours. The enrichment of tungsten and silicon around $M_{23}C_6$ lead to Laves phase leech on to $M_{23}C_6$ to nucleate easily. The coarsening rate of Laves phases in creep was about $19.6 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, and it was found that the stress promoted the processes of coarsening of Laves phases by comparing with the aging process.

Key words: T92 steels; Laves phase; creep; coarsening

0 引 言

T92 钢是在 9Cr-0.5Mo-1.8W 铁素体钢的基础上, 加入钒、铌进行微合金化而开发出来的, 在日本称为 NF616 钢, 最高使用温度为 630 °C^[1]。与 T91 钢相比, T92 钢的成分控制特点是增钨减钼, 以及严格控制铝、钛、锆等元素的含量, 以获得更高的持久蠕变强度, 主要用于超超临界电站锅炉的主蒸汽管道、过热器和再热器等关键部件。然而在长时间的高温 and 应力作用下, 其显微组织会发生退化, 致

使其高温性能下降。国内外已对其在高温 (550~650 °C) 下的蠕变持久性能进行了大量研究, 并对其强化机理做了深入分析^[1-2]。

研究表明, 在高温下使用含 9%~12%Cr (质量分数, 下同) 的耐热钢时会析出 Laves 相, 它一方面消耗基体中的钨、钼等固溶强化元素, 降低其固溶强化效果; 另一方面又起到一定的析出强化作用^[3-4], 但因其具有比较大的熟化速率, 随着保温时间的延长会明显长大, 对材料的析出强化作用有限, 当其尺寸粗化到一定程度时就会成为裂纹及空洞的诱因, 导致脆化现象严重^[5-6], 不利于该钢的持久性能。因此, T92 钢中 Laves 相的熟化行为对钢的性能有很大影响, 但目前有关 Laves 相熟化行为的详细研究并不多见。为此, 作者重点研究了 T92 钢在 650 °C, 120 MPa 条

收稿日期: 2010-09-03; 修订日期: 2011-03-10

基金项目: 上海市引进技术与创新项目 (07X1-020)

作者简介: 郝曼曼 (1982—), 女, 河北邢台人, 硕士研究生。

导师: 王起江教授高级工程师

件下蠕变过程中 Laves 相的析出和熟化行为。

1 试样制备与试验方法

试验材料为宝钢产 T92 钢,其化学成分(质量分数/%)为 0.106C, 0.403Si, 0.420Mn, 8.710Cr, 0.370Mo, 1.566W, 0.206V, 0.055Nb, 0.003B, 0.048N, 0.240Ni, 0.010Al, 0.004Ti, 0.014P, 0.003S。

T92 钢的冶炼工艺严格按照 ASTM A 213 进行,其最终热处理为 1 040~1 080 °C 正火+730~800 °C 回火(供货状态,标为 T92-0 试样)。蠕变试样按照 GB/T 2039—1997 中圆形横截面 10 d_0 尺寸进行加工,共 6 根标准蠕变试样;然后在 RD2-3 型持久蠕变试验机上进行 650 °C, 120 MPa 条件下的蠕变试验。首先进行完整的蠕变试验,即直至蠕变断裂(T92-5 试样),得到 T92 钢在该条件下的蠕变曲线。为了研究在蠕变过程中 T92 钢显微组织的演变,根据蠕变曲线确定编号为 T92-1、T92-2、T92-3 和 T92-4 试样的蠕变时间分别为 30, 200, 400, 530 h, 如图 1 所示。蠕变到规定时间后就卸载降温,得到这一蠕变条件下对应的蠕变试样。另外对 T92 钢进行 650 °C 时效处理

透射电子显微镜(TEM)所用薄膜试样先用砂纸研磨到 80 μm 左右后再用 Struers TenuPol-5 型双喷仪进行最终减薄,所用电解液为饱和和高氯酸与无水酒精的混合液(体积比 1:9),温度 -10 °C,电压 20 V;用 JEM-2100F 型透射电子显微镜观察其显微组织,观察面平行于蠕变应力方向,并用 Oxford INCA 型能谱仪(EDS)对析出相进行能谱分析,然后对 Laves 相的尺寸进行统计,获得 Laves 相的平均尺寸;用 JMatPro V5.0 软件进行了平衡相的模拟计算。

2 试验结果与讨论

2.1 蠕变曲线

由图 1 可见,T92 钢在 650 °C, 120 MPa 条件下蠕变曲线呈现出 3 个典型的蠕变阶段:60 h 内为减速蠕变阶段,60~450 h 为稳态蠕变阶段,450 h 后开始加速蠕变,644 h 蠕变断裂。同时由图 1 还可见,T92-1 试样对应于减速蠕变阶段,T92-2 和 T92-3 试样对应于稳态蠕变阶段,T92-4 试样对应于加速蠕变阶段。

2.2 Laves 相的析出

由图 2 可见,Laves 相在 T92 钢中的溶解温度为 710.5 °C,所以经过 730~800 °C 回火处理后的供

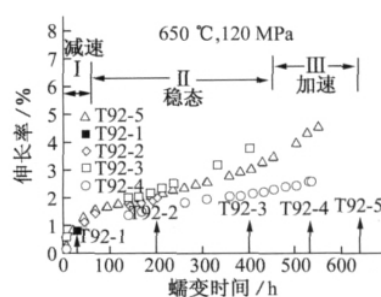


图 1 T92 钢的蠕变曲线

Fig. 1 Creep curve of T92 steel

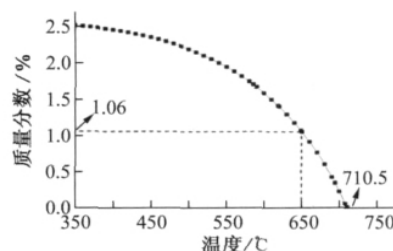


图 2 Laves 相平衡态含量和温度的计算关系曲线

Fig. 2 Calculated relation curve of Laves phase content in equilibrium state and temperature

货状态钢中不存在 Laves 相。而在低于 710.5 °C 的服役过程中蠕变 30 h 析出 Laves 相,这与观察结果一致(图 3,4)。

由图 3 可见,供货态 T92 钢中回火马氏体组织内部存在高密度位错,在基体中存在第二相,通过 EDS 分析可知第二相主要是 M_{23}C_6 和 MX, M_{23}C_6 主要分布在原奥氏体晶界和马氏体板条界, MX 在原奥氏体晶界、马氏体板条界及板条内部均有分布。

由图 4 可见,该钢蠕变 30 h 后,对点 1,2 进行能谱分析发现,点 1 处为尺寸约 100 nm 的 Laves 相,点 2 处为 M_{23}C_6 。结合钨元素面扫描后,细小的 Laves 相依附于原奥氏体晶界处的 M_{23}C_6 形核。

钨的原子半径为 0.137 1 nm,是铁原子的 1.1 倍,所以钨在 bcc 结构的 $\alpha\text{-Fe}$ 基体中的溶解非常有限,晶界对扩散原子的吸附作用造成钨在晶界的偏

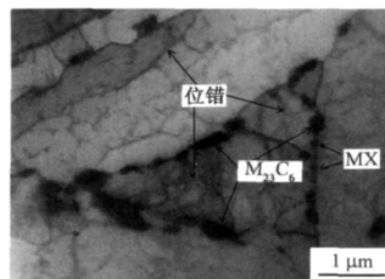


图 3 供货状态 T92 钢的 TEM 形貌

Fig. 3 TEM morphology of as-received T92 steel

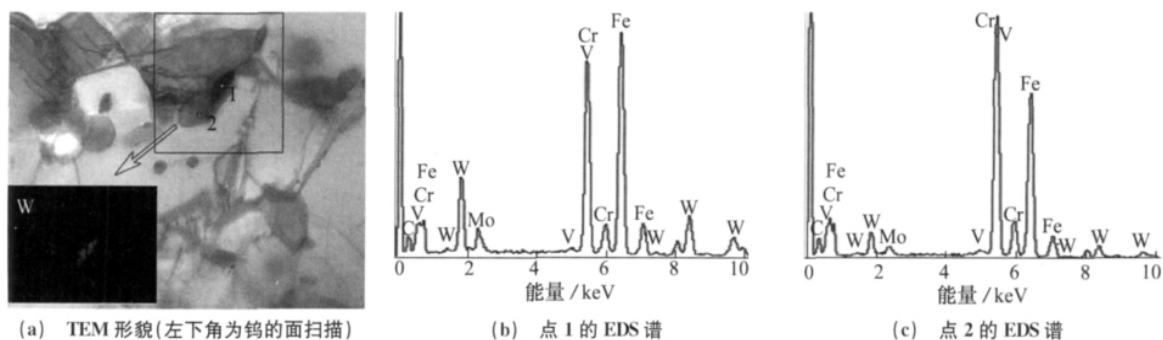


图4 T92钢蠕变30 h后的TEM形貌及EDS谱

Fig. 4 TEM morphology and EDS spectra of T92 steel crept for 30 h: (a) TEM morphology (image on the lower left quarter showing surface scanning of tungsten); (b) EDS spectrum of point 1 and (c) EDS spectrum of point 2

聚;又因为 $M_{23}C_6$ 具有复杂面心立方结构,其晶格常数为 $1.05 \sim 1.07$ nm,和晶格常数为 0.28664 nm 的马氏体基体之间存在较大的错配度,所以在 $M_{23}C_6$ 和马氏体基体的界面处会形成尺度较大的缺陷,钨原子迁移到这些缺陷处有利于能量的降低,所以钨会在 $M_{23}C_6$ 周围富集,从而有利于 Laves 相在此处的形成。其次,在 9Cr-2Mo 钢中 Laves 相的析出量随着硅含量的提高而增加^[7],硅含量从 0.67% 降低到 0.008% 大大增加了形成 Laves 相所需的时间^[8],认为 Laves 相之所以很难达到热力学平衡主要是受硅缓慢扩散的控制^[9];而在 $M_{23}C_6$ 中不含硅,因此由排挤效应造成了硅在 $M_{23}C_6$ 附近的富集,为 Laves 相在此处的形成提供了条件。同时,Thomas 还认为在局部范围内过饱和的碳主要被用于 $M_{23}C_6$ 的析出和熟化,而有利于不含碳的 Laves 相的形核^[10]。总之,由于 Laves 相的重要组成元素钨和生长控制元素硅在 $M_{23}C_6$ 周围的富集,在已有界面形核所需形核功较低,以及碳的影响等原因,导致 Laves 相易依附于 $M_{23}C_6$ 形核。

2.3 Laves 相的熟化

由图 4 可见,T92 钢在蠕变 30 h 时就析出了 Laves 相。由图 5 可见,Laves 相随着蠕变时间的延长不断熟化,在 400 h 后长大到 298 nm,在 644 h 蠕变断裂时的尺寸为 353 nm。在铁素体耐热钢中第二相的熟化遵循 Ostwald 熟化公式^[11-12]:

$$d^3 = d_0^3 + k(t - t_0) \quad (1)$$

式中: d 为第二相在蠕变 t 时间的平均尺寸; d_0 为第二相粗化开始前的平均尺寸; t_0 为从孕育形核到开始粗化所需的时间; k 为熟化速率,是第二相熟化控制元素相关的参数,在材料成分和试验温度一定的条件下 k 为常数。

取 $t_0 = 30$ h,对 Laves 相尺寸进行拟合所得的

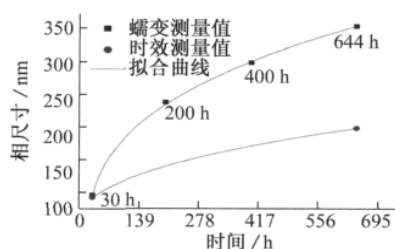


图5 T92钢蠕变和时效过程中Laves相尺寸的变化

Fig. 5 Size variation of Laves phases in T92 steel during process of creep and aging

结果如图 5 所示,由此可以得到在 650°C , 120 MPa 蠕变条件下 Laves 相的 k 值约为 $19.6 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

有人认为 Laves 相的析出及长大仅和温度相关而和应力无关^[3, 5-6, 13]。但 Cui 等^[14]认为在应力的作用下位错对钨原子的牵引机制促进 Laves 相的析出和长大。Hattestrand^[15]认为在相同温度和时间下,蠕变中的 Laves 相体积分数和时效中的相近,但尺寸比时效中的小,也就是说蠕变中 Laves 相的密度大于时效中的,原因在于蠕变中 Laves 相的形核过程受到位错和亚结构不断运动的影响。

由图 5 可见,在 30 h 时蠕变和时效后 Laves 相尺寸十分接近,但在 644 h 蠕变后的 Laves 相尺寸明显大于时效后的,时效过程中 Laves 相的熟化速率约为蠕变的 $1/6$,除了位错运动对扩散元素的牵引机制以外,还因为应力分布的微观不均匀性,促进了元素的扩散,所以应力的存在可促进 Laves 相的熟化过程。

3 结 论

(1) 供货状态下的 T92 钢中不含 Laves 相,其溶解温度为 710.5°C 。

(2) T92 钢在 650°C 下蠕变和时效 30 h 时会析出了 Laves 相,且 Laves 相易于依附 $M_{23}C_6$ 形成。

(3) 在 650°C , 120 MPa 条件的蠕变过程中,

T92 钢中的 Laves 相随着蠕变时间的延长不断熟化,其熟化速率约为 $19.6 \text{ nm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$;应力会促进 Laves 相的熟化过程。

致谢:感谢宝钢股份研究院分析测试研究中心的高加强博士在试验过程中的协助和支持。

参考文献:

- [1] 闫超鹏,孙锋,单爱党,等. 超超临界火电机组用铁素体耐热钢的研究现状[J]. 机械工程材料,2008,32(12):1-4.
- [2] 宁保群,刘永长,殷红旗,等. 超高临界压发电厂锅炉管用铁素体耐热钢的发展现状与研究前景[J]. 材料导报,2006,20(12):83-86.
- [3] KORCAKOVAA L, HALDB J, SOMERS M. Quantification of Laves phase particle size in 9CrW steel[J]. Materials Characterization,2001,47:111-117.
- [4] DIMMLER G, WEINERT P, KOZESCHNIK E, *et al.* Quantification of the Laves phase in advanced 9-12% Cr steels using a standard SEM[J]. Materials Characterization,2003,51:341-352.
- [5] PANAIT C, BENDICK W, FUCHSMANN A, *et al.* Study of the microstructure of the grade 91 steel after more than 100,000 h of creep exposure at 600 °C[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping,2010,87:326-335.
- [6] LEE J, ARMAKI H, MARUYAMA K, *et al.* Causes of breakdown of creep strength in 9Cr-1.8W-0.5Mo-VNb steel [J]. Materials Science and Engineering A,2006,428:270-275.
- [7] 太田定雄. 铁素体系耐热钢——向世界前沿不懈攀登的研究与开发[M]. 张善元,张绍林,译. 北京:冶金工业出版社,2003.
- [8] HOSOI Y, WADEN, KUNIMITSU S, *et al.* Precipitation behavior of Laves phase and its effect on toughness of 9Cr-2Mo Ferritic-martensitic steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 1986,141/143:461-467.
- [9] AGHAJANI A, RICHTER F, SOMSEN C, *et al.* On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel[J]. Scripta Materialia,2009,61:1068-1071.
- [10] THOMAS V, SAROJA S, VIJAYALAKSHMI M. Microstructural stability of modified 9Cr-1Mo steel during long term exposures at elevated temperatures[J]. Journal of Nuclear Materials,2008,378:273-281.
- [11] WAGNER C. Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösung (ostwald-reifung)[J]. Zeitschrift für Elektrochemie, 1961,65:581-591.
- [12] LIFSHITZ I, SLYOZOV V. The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids,1961,19:35-50.
- [13] MAIL K. Evaluation of microstructural parameters in 9-12% Cr-steels[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping,2007,84:62-68.
- [14] CUI Jie, KIM I, KANG Chang-yong, *et al.* Creep stress effect on the precipitation behavior of laves phase in Fe-10% Cr-6%W Alloys[J]. ISIJ International, 2001, 41 (4): 368-371.
- [15] HATTESTRAND M, ANDRÉN H. Influence of strain on precipitation reactions during creep of an advanced 9% chromium steel[J]. Acta Materialia,2001,49:2123-2128.

《冶金分析》杂志 2012 年征订启事

作为冶金领域中权威的分析技术专业期刊,《冶金分析》的办刊宗旨是为广大冶金分析测试工作者搭建学术交流平台。《冶金分析》由中国钢研科技集团有限公司(钢铁研究总院)和中国金属学会合办,国际钢铁工业分析委员会(ICASI)支持。自1981年创刊以来,《冶金分析》以高度的创新精神和严谨的科学态度,动态反映冶金领域分析测试新技术、新方法、先进经验,报导研究成果,发表综述文章,并介绍国内外冶金分析动态等。适合于冶金、矿山、石油、化工、机械、地质、环保、商检等部门技术人员和大专院校师生参考。

《冶金分析》是中国科技论文统计源期刊、中国科学引文数据库的核心库期刊、全国中文核心期刊,并为中国期刊网、万方数据网等国内知名数据库所收录,同时,被美国《化学文摘》、美国《化学文摘》

2009年引文频次最高的1000种期刊表(即千刊表)、美国《剑桥科学文摘》、《日本科学技术振兴机构数据库》、英国《皇家化学学会系列文摘》之《质谱学通讯(增补)》、荷兰《文摘与引文数据库》、美国《乌利希期刊指南》等国际检索系统收录。

为了加强国际间学术交流,促进冶金分析测试技术发展,在国际钢铁工业分析委员会(ICASI)的支持下,一批国外知名专家担任期刊编委。

《冶金分析》为月刊,大16开,单期页码为80页,定价15.00元,全年12期,180.00元。全国各地邮局发行,如有漏订的单位和读者,请直接与编辑部联系。

地址:北京海淀区学院南路76号,邮编:100081,网址:<http://journal.yejinfenxi.cn>,电话/传真:010-62182398/8330/1064,E-mail:yjfx@analysis.org.cn;yejinfenxi@ncschina.com