

高铬钢蠕变析出相变化分析概述

Analysis Overview of High-chromium Steel Creep Precipitated Phase Change

供稿|余涛, 刘新宝, 郝巧娥, 赵彩丽 / YU Tao, LIU Xin-bao, HAO Qiao-e, ZHAO Cai-li

内容导读

高温材料蠕变特性的退化不仅限制了服役在高温下指定应力的设备部件正常运作, 并且会缩短其结构使用寿命。这个过程主要是受蠕变析出相的影响。针对我国电炉锅炉部件用钢为高铬(9%~12%Cr)耐热钢, 其一般热处理工艺为“正火+回火”, 所得到的析出相为M₂₃C₆碳化物和MX碳氮化合物组成的回火马氏体组织, 在高温蠕变或时效过程中还会析出Laves相的情况。随着发电厂锅炉蒸汽参数的不断提高, 耐热钢性能要求也随之提高, 而析出相是决定材料能否服役的重要因素之一。因此文章综合国内外对高铬钢析出相的研究成果, 对蠕变或时效过程中各个析出相的特征、析出规律以及对于高温蠕变断裂性能的影响加以分析, 并作出蠕变析出物稳定性评价, 从而有助于对高温高压下工作部件结构安全性进行把握, 对研究蠕变性能及对蠕变寿命预测分析具有重要意义。

基于中国目前的资源储备情况以及煤炭在能源架构中所占巨大比例, 我国仍以火力发电作为主要能源供给模式, 并使得中国一度成为全世界最大煤炭消耗国。因此伴随我国火力蒸汽发电事业的不断进展加之蒸汽参数决定煤电转化效率, 提高蒸汽参数一直作为全世界专家学者的研究热点。高蒸汽参数随之要求的就是能适应其工作条件的金属材料。新型高铬(Cr质量分数9%~12%)马氏体抗蠕变钢就是其中应用最为广泛的一种。在过去的20年, 大量的高铬钢提高了其抗蠕变强度, 以其较高的热效率广泛应用于火力蒸汽发电厂, 许用蒸汽参数值也已经从亚临界18 MPa/530 °C提升到超临界的30 MPa/600 °C, 并且实现了热效率从30%~35%到

42%~47%的增加, 减少将近30%的CO₂排放, 并逐渐长期服役在600 °C及以上的超(超)临界发电机组的高温锅炉、蒸汽管线以及透平汽轮机中^[1-3], 节能降耗, 减少污染^[4]。

高铬钢以其较高的Cr含量从而具备优良的耐高温性能, 并在世界各国研究人员的广泛关注下, 经大量研究证明其具有良好高温组织稳定性、抗高温氧化性能以及良好的耐腐蚀性等优点。因此一直被作为提高火力发电厂热效率的关键性材料, 代表钢种有T/P91、T/P92、T/P122以及E911等等。高铬钢在高温高压环境下服役时, 会产生四种典型析出相颗粒(M₂₃C₆, MX, Laves相和Z相), 这些粒子在一定程度上能提高材料性能, 但随着服役时间的不断增

作者单位: 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069

长,其显微组织结构会发生很大的变化,这些粒子的存在反而会降低其性能。其中碳、氮化合物会逐渐析出并不断粗化,也伴随着Laves相和Z相粗化等现象的形成。研究发现这些析出相的变化,包括成分、类型以及粒子数量、尺寸、形态和分布状态等都将对材料的性能产生重大影响。因此,其析出相在蠕变和时效中微观结构演化特征对高铬钢性能影响至关重要,研究析出物在高铬钢蠕变过程中的微观结构演化特征以及这种演化对材料性能劣化所起的作用,对提高和保障高铬钢安全运行具有重要的现实意义。本文着重研究了高铬钢蠕变过程中各个析出相的特征、析出规律以及对于高温蠕变断裂性能的影响,并尝试做出析出物稳定性评价。

新型高铬钢析出物

高铬钢的强化主要就是通过合金元素的迁移固溶作用,在细化晶粒的同时改善晶界结构,并且

增加位错密度减缓位错运动,增加第二相粒子析出的弥散强化作用,通过这些方式来达到避免高铬钢在长期蠕变过程中微观组织结构发生对材料性能不利的转变。因此从材料的微观组织结构角度出发考虑,合金元素可以在晶内、晶界生成大量形状复杂但热力学性能稳定的第二相粒子,这些弥散分布的粒子在细化晶粒的同时,对第二相粒子等析出相的产生、粗化及演化过程也起到的重要作用,从而提高了钢的高温强度。

新型9%~12%Cr钢一般热处理工艺为正火+回火热处理,其原始组织为典型回火板条马氏体组织。其化学组成主要是由基本成分C、Cr、Mo,再加上一定量的Nb、V、N元素构成。这样的化学组成配比可以保证其回火马氏体组织,并可以提高材料长期高温蠕变性能。以及随后的蠕变过程中,会发生组织变化其他损伤破坏,从而伴随产生许多种类型的析出物,主要析出物如图表1所示。

表1 9%~12%Cr钢的主要析出物^[5]

钢种	析出物	组成	备注
12CrMoV	M ₂₃ C ₆	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆	回火过程中析出
P91	M ₂₃ C ₆	(Cr, Fe, Mo) ₂₃ C ₆	回火过程中析出
	MX	(Nb, V)(N, C)	奥氏体过程中不溶解
	MX	(V, Nb)(N, C)	回火过程中析出
	Laves相	(Fe, Cr) ₂ Mo	蠕变过程中析出(T<650℃)
P92	M ₂₃ C ₆	(Cr, Fe, Mo, W) ₂₃ C ₆	回火过程中析出
	MX	(Nb, V)(N, C)	奥氏体过程中不溶解
	MX	(V, Nb)(N, C)	回火过程中析出
	Laves相	(Fe, Cr) ₂ (Mo, W)	蠕变过程中析出(T<720℃)

从表1可以看出新型高铬钢12CrMoV钢、P91和P92三种钢种主要析出物为析出沉淀物有M₂₃C₆型碳化物、MX型碳氮化合物,以及金属间化合物Laves相和Z相。这些析出物能有效阻止位错运动,大大地提高材料持久强度,因此析出物强化作为高铬钢的主要强化方式之一。析出物主要形成元素有Cr、Mo、V、Nb等,添加Mo、V和Nb可以提高材料的抗屈服强度,Mo起固溶强化作用,V和Nb在铁素体基体中能够形成附着力良好的细小MX碳氮化合物,起到显著的偏析强化作用。可以看出P92钢是在P91钢基础上,以加入部分W元素来替代部分Mo元素,其固溶强化作用要比Mo元素强。这些典型析出相在一定条

件下都是能够提高材料性能,但是随着服役时间的增长,这些粒子的存在同时也会降低材料的性能。

碳及碳氮化合物

对高铬钢研究表明,主要的碳化物为M₂₃C₆碳化物和MX碳氮化合物。其中M₂₃C₆相主要是以M₂₃C₆型碳化物形式析出,M₂₃C₆相分子式一般为(Fe、Cr或Mo)₂₃C₆,为复杂面心立方结构,主要存在于高于6%的镍基高温合金中,其中M主要代表铬,在蠕变过程中可以部分地被W、Mo等元素取代。一般沿马氏体板条界析出,并且主要分布在马氏体板条界,有时候也析出在孪晶界上或晶内。可以有效起到阻碍

晶界滑移的效果,同时也可以起到抑制板条马氏体回复的作用,对高温合金的持久强度有重大贡献,并且提升蠕变寿命。

MX相主要是以MX碳氮化物析出,其中M主要为V, Nb; X为C, N。MX相多分布于原奥氏体晶界、板条界等位置。由于其析出尺寸极为细小,因此可以通过阻碍位错运动来实现其沉淀强化效果,是具有较好的弥散强化效果和热稳定性的重要二次强化析出相^[5]。所以提高材料蠕变性能的重要措施是获得较多的MX型碳氮化物沉淀相。MX型碳氮化物相比在蠕变过程中非常稳定,粗化速率缓慢,但伴随服役时间增加,还是会发生粗化。

析出物在蠕变或时效过程中一般按照Ostwald熟化机制粗化长大。颗粒粗化是导致抗蠕变退化过程的重要原因。对于蠕变长期组织稳定性分析,化学组成对析出物颗粒粗化速率影响的研究必不可少。粗化可以通过软件热力学计算软件DICTRA,通过界面能与粒子的Gibbs能合并建模,界面能作为唯一合适参数^[6]从而建立粗化模型。然而,DICTRA计算会比较耗时,因此有更为简单的方法可以表述在不同钢中的粗化速率。经观察可以按照公认的Ostwald熟化方程进行计算:

$$r^3 - r_0^3 = K_p t \quad (1)$$

其中, r 表示在时间 t 时析出物半径, r_0 表示在初始时刻 $t=0$ 时半径。Lifshitz和Slyozov^[7]和Wagner^[8]计算得到的为双组份合金系统的粗化率 K_p ,由Umantsev和Olson^[9]和Agren^[10]等人扩展到多组分体系时,给出了在 a 基体中 b 析出物颗粒的一个碳组分体系,其粗化速率常数 K_p 计算公式为:

$$K_p = \frac{8}{9} \frac{\gamma V_m^\beta}{\sum_i^C \left[\left(x_i^\beta - x_i^{\alpha/\beta} \right)^2 / \left(x_i^{\alpha/\beta} D_i / RT \right) \right]} \quad (2)$$

其中, γ 表示表面能, V_m^β 表示析出相的摩尔体积, D_i 表示扩散元素相关系数, x_i^β 表示析出相相关元素物质的量分数, $x_i^{\alpha/\beta}$ 表示析出相/基体表面元素物质的量分数,这些系数均取自DICTRA数据库,并且包括了化学组成影响因素。

金属间化合物Laves相

经研究发现,高铬钢一般会在长期高温蠕变或

时效过程中析出Laves相,其主要是由Fe和W或Mo等合金元素形成的金属间化合物 Fe_2W 或 Fe_2Mo ,并且通常会在其他碳化物,例如 $M_{23}C_6$ 碳化物附近析出,在未经蠕变或者时效处理的钢中不会出现。Laves相形成的同时会消耗基体中的Mo和W,会降低Mo和W的固溶强化作用,但是在形成初期,其颗粒尺寸较小,对基体有析出强化作用。

K.Sawada等人^[11]通过对TAF650钢(含W)和P91钢(不含W)的蠕变研究认为含W的Laves相更有利于提高耐热钢高温蠕变断裂强度。TAF650钢的化学组成主要含Fe10.88%, Cr2.55%, W2.9%, Co0.22%。在蠕变过程中,P91钢的Laves相(Fe_2Mo)仅在原奥氏体晶界和马氏体板条束集界上析出,没有在马氏体板条界上析出;TAF650钢的Laves相(Fe_2W)在原奥氏体晶界、马氏体板条束集界和马氏体板条界上均有析出。这就使得P91钢马氏体板条界上没有Laves相存在,因此不能有效延迟马氏体板条和位错的回复,在相同条件下P91钢(不含W)蠕变断裂时间较短;TAF650钢马氏体板条界上存在金属间化合物 Fe_2W ,可以使得马氏体板条和位错恢复变的更加缓慢,在相同条件下TAF650钢蠕变断裂时间也因此越长,含W的Laves相更有利于提高的蠕变断裂强度。因此可以总结为,含有W的Laves相 Fe_2W 和不含W的Laves相是由于其微观晶粒分布不同而导致 Fe_2W 析出位置产生差异,含有W的Laves相更有效地阻止了马氏体板条和位错的恢复,这就使得含钨元素钢相比而言具有较高的蠕变断裂强度。

析出物稳定性评价

图1显示的是P91和P92钢在600℃时,由实验方法和建模得出主要析出物颗粒尺寸的演化规律^[12-15]。在两种钢中,MX碳化物显示出相对于粗化具有极高的稳定性,如图1(b)所示。在P91钢中, $M_{23}C_6$ 碳化物显示出较大的粗化,但是在P92中相对稳定,这是由于在P91钢中的B元素有助于提高碳化物粗化稳定性,如图1(a)细线所示。

这也可见温度对P92钢Laves相粒径增大具有很强的影响。如图2,在650℃,Laves相颗粒大约比在600℃时大60%。因此能说明在625℃和650℃超过10000小时后P92钢观察到的断裂韧性降低的趋势是

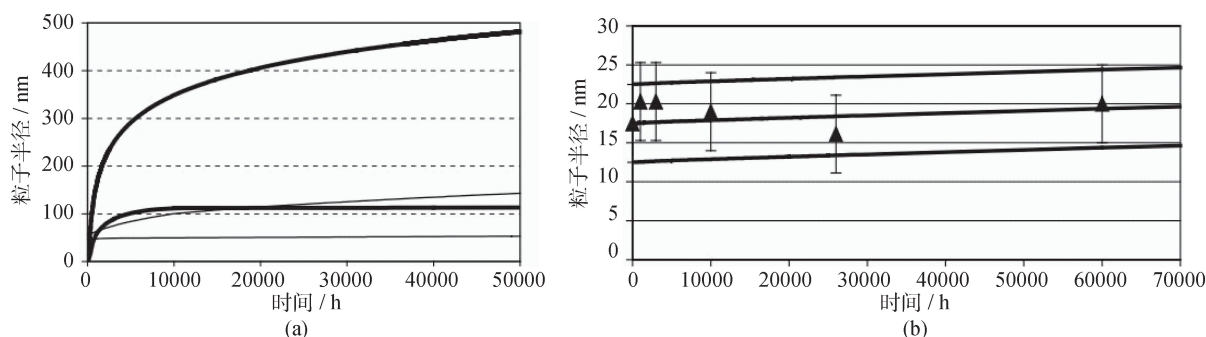


图1 (a) M₂₃C₆尺寸(细)和Laves相(粗)在P91和P92中; (b) MX在P92中尺寸演化^[5]

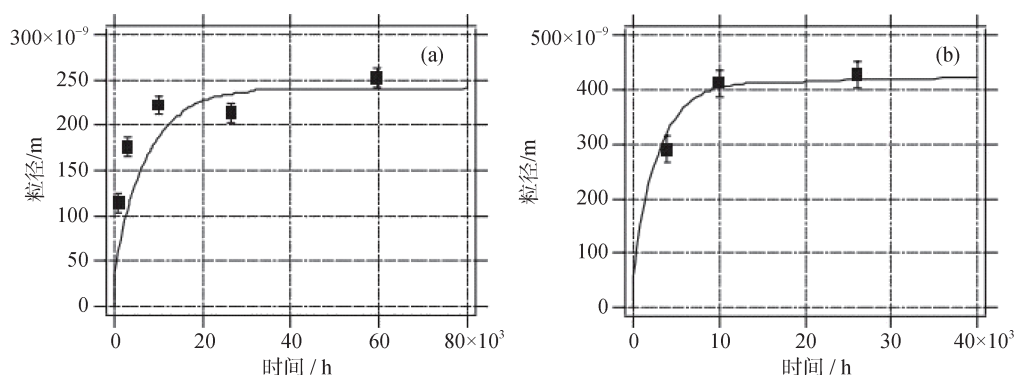


图2 Laves相粒径与时间关系(a) 600℃; (b) 650℃^[5]

因为Laves相颗粒可以作为蠕变空洞的形核位点。

从上述的讨论可以得出无论是W或者B元素的合金化作用对于9%~12%Cr钢的微观结构稳定性都具有很强的积极作用。Laves相粒子有助于显著强化颗粒,并且间接通过从固溶体中去除Mo和W来增加M₂₃C₆碳化物的稳定性。

结束语

高铬钢的长期高温蠕变断裂及主蒸汽管道安全寿命评估,是超(超)临界机组安全运行所面临的巨大问题,而蠕变过程中析出相的形成长大及粗化是高铬钢高温断裂强度降低及性能劣化的主要原因。因此通过本文以上分析总结,可以得到以下结论:(1) M₂₃C₆相和MX相均作为初始析出相存在于回火马氏体组织中,对提高P92钢蠕变断裂强度有积极作用,但是随着服役持续进行,其微观组织发生粗大、老化等劣化现象,并且M₂₃C₆碳化相比MX碳氮化合物受温度影响更为敏感,粗化更为明显,对材料性能影响更加深远;(2) Laves相在刚开始形成时对高铬钢蠕变

断裂强度有利,并且由于P92钢中有W元素的存在,形成的Laves相中的Fe₂W分布在马氏体板条界从而起到延缓马氏体板条与位错的回复过程。但是一旦当Laves相发生粗化,粒径到达一定尺寸后,就会对钢蠕变断裂强度会产生不利影响。

参考文献

- [1] Kern T U, Staubli M, Mayer K H, et al. The European effort in development of new high temperature rotor materials up to 650℃-COST 522// Lecomte-Beckers J, Carton M, Schubert F, et al. *Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Power Engineering*. Liege, Belgium: ForschungszentrumJulich; 2002; 1049
- [2] Staubli, Mayer K H, Giselbrecht W, et al. Development of creep resistant cast steels within the European collaboration in advanced steam turbine materials for ultra efficient, low emission steam power plant/COST 501-522// Lecomte-Beckers J, Carton M, Schubert F, et al. *Proceedings of the International Conference on Materials for Advanced Power Engineering*. Liege, Belgium: Forschungszentrum. Julich, 2002; 1065
- [3] Fujita T. Advances in 9%-12%Cr heat resistant steels for power plant// Viswanathan R, Bakker W T, Parker J D. *Proceedings of the*

3rd Conference on Advances in Material Technology for Fossil Power Plants. London (UK): The Institute of Materials, 2001: 33

- [4] 杨富, 李为民, 任永宁. 超临界、超超临界锅炉用钢. 电力设备, 2004(10): 41
- [5] 窦洪, 王志武, 宋涛. 超超临界压力锅炉用T92/P92钢析出相的研究进展. 广东电力, 2012(02): 1
- [6] 潘金生. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 2000
- [7] Gustafson A, Hattestrand M. Coarsening of precipitates in an advanced creep resistant 9% chromium steel. *Mater SciEng A*, 2002, 333: 279
- [8] Lifshitz IM, Slyozov VV. A study of phase decomposition in Cu-Ni-Fe alloys. *Chem Solids*, 1961, 19: 35
- [9] Wagner CZ. oxidation of a Co-15wt% alloy under low oxygen pressures at 600–800°C. *Elektrochem*, 1961, 65: 581
- [10] Umantsev A, Olson GB. Olson GB. Ostwald ripening in multicomponent alloys. *ScrMetall*, 1993, 30: 235.
- [11] HattestrandM, Andren H. Evaluation of particle size distributions of precipitates in a 9% chromium steel using energy filtered transmission electron micros copy. *Micron*, 2001, 32 : 789
- [12] 史志刚, 侯安柱, 李益民. T91 钢运行过程中力学性能和微观组织的变化. 动力工程, 2005, 25(5): 742
- [13] Hald J, KorcakovaL. Stability of rich laminar hydrogen-air flames in a model with detailed transport and kinetic mechanisms. *ISIJ Int*, 2003, 43(3): 420
- [14] Hattestrand M, Schwind M, Andren HO. Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science. *Mater SciEng A*, 1998, 250: 27
- [15] Hald J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V, Nb)N. *VGB PowerTech*, 2004, 12: 74

作者简介: 余涛(1990.10—), 男, 陕西省西安市人, 西北大学化工学院化工过程机械硕士研究生。2016年7月将毕业于西北大学化工过程机械专业, 主要研究方向: 高温金属及其合金蠕变性能研究。参与导师国家自然科学基金项目一项, 校内研究生创新项目一项。E-mail: gtl_sky007@163.com。

陶氏化学与宝钢签署汽车高强钢结构胶接技术合作协议

强强联手推动汽车轻量化及环境可持续发展

2015年12月23日, 陶氏化学投资有限公司(NYSE: DOW) 与宝钢股份签署了一项汽车高强钢结构胶接技术合作框架协议。在未来5年内, 双方将在汽车高强钢结构胶接技术领域开展探索性研究, 使用陶氏BETAMATE™系列结构胶, 助力车辆实现轻量化, 向有利于环境可持续发展的方向转变。

在日趋严格的环保法规推动下, 轻量化浪潮在汽车行业方兴未艾。随着这一趋势, 市场对厚度更薄的高强钢和超高强钢的需求持续走高。BETAMATE™结构胶是陶氏专为粘合车身及门盖零部件而开发的环氧基胶接系统。该系列可满足不同应用环境下的特殊需要。与普通抗冲结构胶相比, BETAMATE™可显著提升车辆的静刚度与动刚度, 改善NVH(噪声、振动与声振粗糙度)性能。应力集中度的减少以及抗疲劳性能的提高可以保证车身机械性能具备更出色的耐久性。在连接高强度钢板时, BETAMATE™可增加车身的吸能容量, 提高车辆的安全系数。在连接轻质金属时, 随着钢板厚度的减薄和焊点数量的减少, BETAMATE™不仅能进一步减轻车重, 还能帮助降低车身制造的系统成本。

“钢材在汽车制造中仍具有不可取代的地位, 尤其随着轻量化进程的推进, 高强钢在提升车辆安全性和燃油经济性方面的优势将越来越突出。” 陶氏汽车系统业务部亚太区市场经理乐传华表示, “在汽车领域, 宝钢是世界上同时具备第一、二和三代先进高强钢供货能力的厂商之一, 我们很高兴能够与他们达成合作协议。作为全球领先的先进材料和技术解决方案供应商、交通运输行业的市场领跑者, 陶氏将不遗余力贡献我们在胶接技术上的丰富经验, 与宝钢共同推动高强钢在车辆上的普及, 为消费者创造更耐用、操控感更好以及更符合环保要求的车辆。”

2014年, BETAMATE™结构胶成为继Omega-9 健康和FILMTEC ECO 反渗透元件后, 陶氏第三项应对全球挑战的突破性技术。作为陶氏向2015可持续发展目标迈进的又一重要里程碑, BETAMATE™结构胶曾在2014年一连获得“全美百大科技研发奖”(R&D 100 Award)以及“汽车供应商杰出贡献奖”(PACE Awards)两项重要奖项。