

X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢奥氏体晶粒 长大行为的研究 *

韩利战 陈睿恺 顾剑锋 潘健生

(上海交通大学材料科学与工程学院, 上海激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240)

摘要 将超超临界发电机组高中压转子材料 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢试样在 1010—1200 °C 之间经 5—1200 min 等温奥氏体化处理, 通过测量处理后的奥氏体晶粒尺寸对其奥氏体晶粒长大规律进行了研究. 结果表明: 当奥氏体化温度低于 1050 °C 时, 晶粒长大表现为正常长大过程, 即使等温 1200 min, 晶粒仍能保持均匀细小; 1050—1120 °C 之间等温奥氏体化处理, 奥氏体晶粒出现异常长大现象; 当奥氏体化温度高于 1150 °C 时, 奥氏体晶粒以较大的速率正常长大. 拟合实验结果, 得出了不同温度下奥氏体晶粒长大的动力学方程, 并确定了获得不同尺寸奥氏体晶粒所对应的温度和时间参数.

关键词 奥氏体晶粒, 异常晶粒长大, 晶界迁移激活能, 铁素体耐热钢

中图分类号 TG115.21, TG142.7 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)12-1446-05

BEHAVIOR OF AUSTENITE GRAIN GROWTH IN X12CrMoWVNbN10-1-1 FERRITE HEAT- RESISTANT STEEL

HAN Lizhan, CHEN Ruikai, GU Jianfeng, PAN Jiansheng

School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Key Laboratory of Materials
Laser Processing and Modification, Shanghai 200240

Correspondent: GU Jianfeng, professor, Tel: (021)34203743, E-mail: gujf@sjtu.edu.cn

Supported by Science and Technology Commission of Shanghai Municipality (No.08DZ1100302)

Manuscript received 2009-05-31, in revised form 2009-08-31

ABSTRACT The kinetic law of austenite grain growth in the X12CrMoWVNbN10-1-1 ferrite heat-resistant steel, which has been used as the high and medium pressure rotor of ultra-supercritical generating units, has been studied by quantitatively measurement of the austenite grain size after austenitized from 1010 °C to 1200 °C with holding time from 5 to 1200 min. The results show that the grain grows in a normal grain growth (NGG) mode when the austenitizing temperature is lower than 1050 °C, and the homogeneous small grains can be obtained even the holding time reaches 1200 min. When the austenitizing temperature lies between 1050 °C and 1120 °C with different holding time, the abnormal grain growth (AGG) can be observed. At even higher temperature than 1150 °C, the austenite grains grow rapidly with a NGG mode. The austenitizing temperature and holding time are thus determined for different austenize grain states, and the parameters in the NGG kinetic equation are fit.

KEY WORDS austenite grain, abnormal grain growth, boundary migration activation energy, ferrite heat-resistant steel

Cr 含量在 9%—12% 的基体组织为铁素体的耐热钢, 具有铁素体耐热钢通常具有的较好的焊接性能和热疲劳、低周疲劳性能, 较高的导热性, 较小的热膨胀系数; 同时又

具有奥氏体钢的高温蠕变强度, 因此是当前发展的用于超超临界机组的主要材料 [1]. 上世纪 70 年代中期, 由于能源危机的影响, 西方国家针对能源使用效率的问题, 展开了耐热钢的研究计划 [2]. 该时期突出成就就是以美国橡树岭国家实验室 (ORNL) 与燃烧工程公司 (CE) 联合开发了一种新的 9Cr1Mo(X10CrMoVNb91) 耐热钢, 这种钢具有早期 9Cr 和 12Cr 钢的性能, 并具有良好的焊接

* 上海市科学技术委员会重大科技攻关资助项目 08DZ1100302
收到初稿日期: 2009-05-31, 收到修改稿日期: 2009-08-31
作者简介: 韩利战, 男, 1970 年生, 博士生

性. 这种钢在 593 °C 下蠕变 105 h 后的断裂强度可达到 100 MPa, 韧性也较好^[3]. 欧洲的 COST501 计划^[4,5] 在 9Cr1Mo 钢的基础上通过添加 W 发展了新一代的超超临界高中压转子用 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢. 通过加入 1%(质量分数) 的 W, 降低 Mo 含量以避免形成铁素体, 形成以 W 为主的 W-Mo 复合固溶强化, X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢在 30 MPa 的水蒸汽环境中最高使用温度可达 650 °C^[6-10]. 我国超超临界发电技术起步晚, 研究基础薄弱, 目前我国已具备制造百万千瓦超超临界汽轮发电机组成套设备的能力, 但是其中的汽轮机高中压转子全部依赖进口. 国内对 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢基本性能如奥氏体晶粒长大规律、TTT 曲线、CCT 曲线、回火过程转变、高温长时性能等尚未进行详细深入的研究.

超超临界高中压转子在高温高压的蒸汽环境中长期运行, 要求其经过热处理后获得 2—4 级的均匀奥氏体晶粒. 晶粒过细会导致晶界增多, 使高温下晶界塑性抗力降低、容易滑动导致的较大变形量, 且由于晶界本身的稳定性较弱而成为长期蠕变过程的薄弱环节^[11]; 晶粒过大或不均匀, 会使钢的脆性增加, 且造成超声探伤困难^[12]. 因此在制订超超临界高中压转子热处理工艺时, 应确保获得适当大小的、均匀的奥氏体晶粒.

本文对 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢进行在不同温度下保温不同时间的等温奥氏体化处理, 通过定量测试奥氏体晶粒尺寸, 详细研究和分析晶粒的长大过程并总结其规律.

1 实验方法

实验材料 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢取自经过锻造后热处理的高中压转子大型锻件实物, 其化学成分 (质量分数, %) 为 C 0.11, Si 0.08, Mn 0.41, P 0.008, S 0.004, Cr 10.35, Mo 1.00, Ni 0.80, W 1.03, V 0.18, Al 0.02, N 0.051, Nb 0.040, Fe 余量. 试样的显微组织如图 1 所示, 图中浅色基体为铁素体组织, 深色为类屈氏体组织 (极细片状、杆状碳化物和铁素体) 及碳化物颗粒.

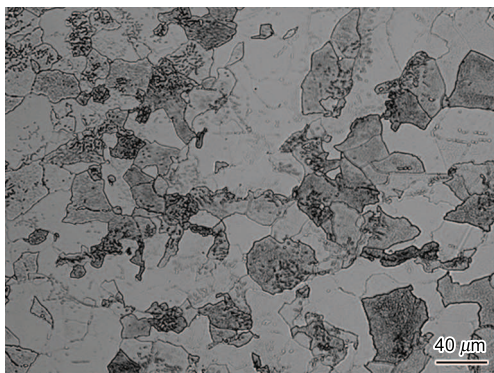


图 1 试样奥氏体化处理前的显微组织

Fig.1 Microstructure of a X12CrMoWVNbN10-1-1 steel specimen before austenitizing treatment

将直径 20 mm, 长 10 mm 的试样置于一定温度的模拟试验炉分别进行不同时间的等温奥氏体化处理. 奥氏体化温度分别为 1010, 1030, 1050, 1070, 1090, 1120, 1150 和 1200 °C, 保温时间从 5 min 到 1200 min 不等. 采用以下两种不同方法制备金相试样用于观察奥氏体晶粒的晶界: (1) 先将奥氏体化处理后的试样空冷至室温, 然后在 500 °C 下回火处理 30 min 后腐蚀; (2) 将奥氏体化处理后的试样随炉冷却至 700 °C, 在此温度下保温 30—40 h 使奥氏体晶界析出碳化物和铁素体, 然后空冷至室温使剩余的奥氏体转变为马氏体组织, 最后腐蚀试样用于金相观察. 腐蚀剂^[13] 组成为: 100 mL H₂O+2 g 苦味酸+50 mL 浓度为 5%(质量分数) 的十二烷基磺酸钠溶液+6 滴盐酸. 奥氏体平均晶粒尺寸的测定采用直线截点法, 测量直线长度为 100 mm, 观察任意 5 个视场以上, 保证截点总数大于 200 个.

2 结果与分析

晶粒长大是一自发过程, 从整个系统而言, 晶粒长大会使总界面能降低. 晶粒长大存在正常长大和异常长大两种情况. 晶粒在长大过程中保持晶粒尺寸相对均匀, 晶粒形状相对稳定, 平均晶粒尺寸平稳增加的模式是正常晶粒长大模式; 而异常晶粒长大过程中晶粒生长存在时间以及空间上的不均匀性, 即试样中少数晶粒在个别区域内不连续地爆发性长大^[14,15].

图 2 为试样经过不同温度、不同时间奥氏体化处理后的金相照片. 由图可见, 试样在 1030 °C 下经 20 h 奥氏体化处理晶粒尺寸仍均匀 (图 2a), 说明晶粒长大为正常长大过程; 当在 1050 °C 下经 6 h 奥氏体化处理部分晶粒发生异常长大, 异常长大的大晶粒尺寸超过平均晶粒尺寸的 5 倍以上 (图 2b), 在等温 20 h 后, 大部分为异常长大后的晶粒, 但仍保留有少量小晶粒 (图 2c); 而在 1070 °C 等温 3 h 时即出现异常长大现象 (图 2d), 15 h 后小晶粒已经很少, 晶粒长大模式重新表现为正常晶粒长大 (图 2e); 在 1090 °C 时等温处理 2 h, 晶粒长大模式为异常长大 (图 2f), 保温 12 h 后细小晶粒基本消失, 晶粒长大完全变为正常长大模式 (图 2g); 在 1120 °C 时等温处理 2 h, 虽观察到晶粒存在异常长大现象, 但晶粒尺寸的不均匀性较 1090 °C 时有所减弱 (图 2h); 奥氏体化温度为 1150 °C 时, 没有观察到晶粒的异常长大, 晶粒以较快的速率正常长大 (图 2i); 在 1200 °C 下经过长时间 (20 h) 等温奥氏体化处理, 晶粒尺寸均匀, 其长大模式为正常长大 (图 2j).

图 3 示出了不同温度下奥氏体晶粒的尺寸与奥氏体化处理时间之间的关系. 由图可见, 当等温温度在 1050—1120 °C 之间时奥氏体晶粒长大的动力学曲线呈明显的 S 型, 显示异常晶粒长大动力学特征, 存在明显的晶粒异常长大的孕育期^[14]; 在 1010 和 1030 °C 时, 晶粒长大的速率较低, 且为正常长大模式; 而在 1150 和 1200 °C 时, 晶

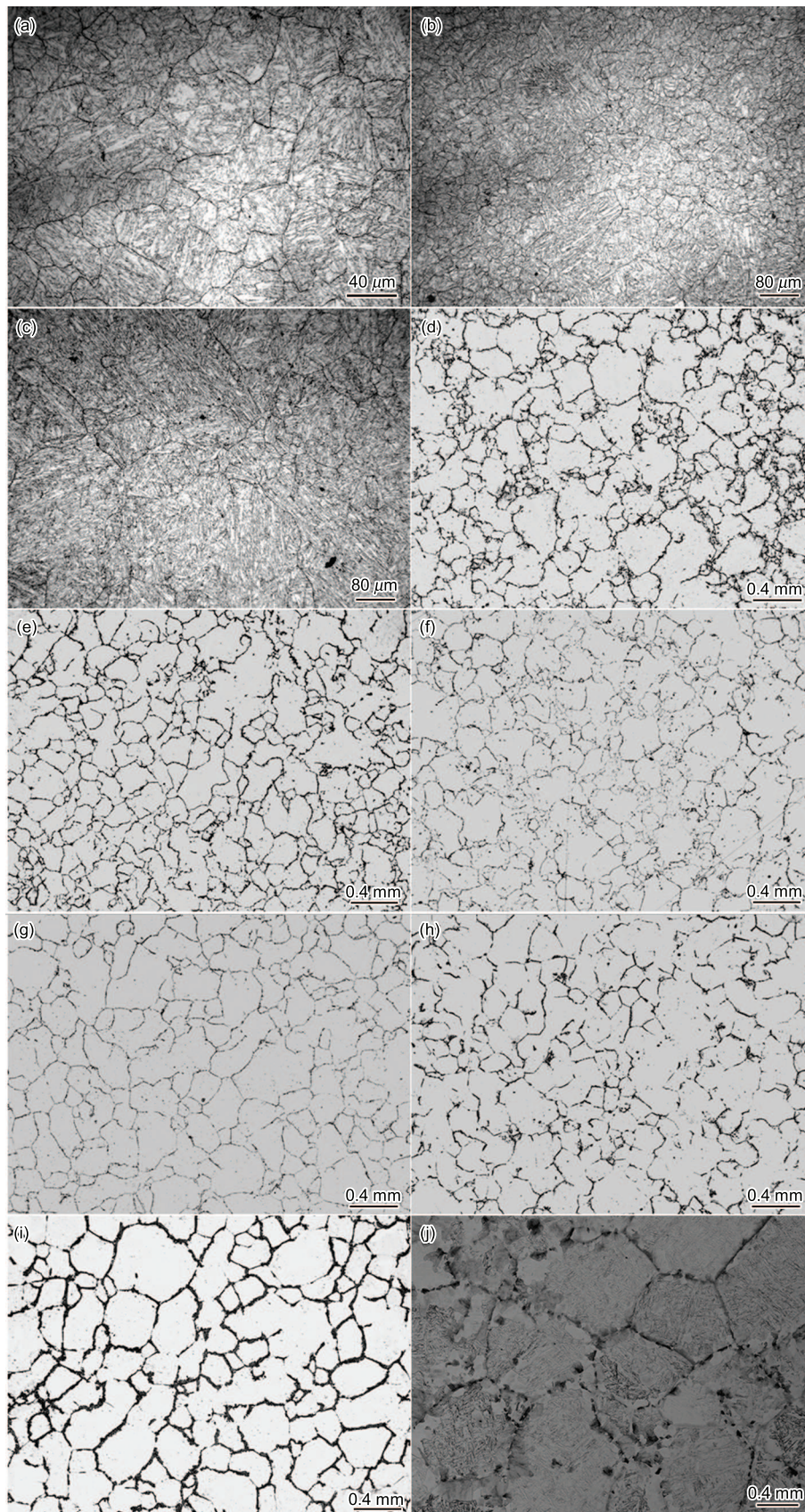


图 2 经过不同温度、不同时间奥氏体化处理后的奥氏体晶粒

Fig.2 Austenite grain size after austenizing treatment at different temperatures with different times

- (a) 1030 °C, 20 h (b) 1050 °C, 6 h (c) 1050 °C, 20 h (d) 1070 °C, 3 h (e) 1070 °C, 15 h
 (f) 1090 °C, 2 h (g) 1090 °C, 12 h (h) 1120 °C, 2 h (i) 1150 °C, 1 h (j) 1200 °C, 20 h

粒以正常模式长大, 且长大速率明显高于其它较低温度时的速率.

钢中的 V, Nb 合金元素与 C, N 结合可形成 MX(M=V 或 Nb, X=C 或 N) 型化合物, 通过 JMat-Pro 软件计算得出 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢中 MX 型化合物的完全溶解温度在 1220 °C 左右. 由于 MX 型化合物作为第二相粒子弥散分布于基体中, 在温度低于粒子溶解温度时, 这些弥散粒子对奥氏体晶界的移动具有阻碍作用, 或称“钉扎”作用, 此时晶粒以正常模式长大, 而且晶粒长大非常缓慢 [16]. 因此, 奥氏体晶粒在 1010 和 1030 °C 是以很低的生长速率按正常模式长大. 当温度升高到 1050—1120 °C, 第二相粒子部分溶解, 其对晶粒长大的阻力下降, 一些大晶粒在其它晶粒不能长大的条件下长大, 它们的生长几乎不受空间限制, 表现为异常晶粒长大. 温度继续升高超过 1150 °C 后, 弥散相粒子基本全部溶解, 晶粒由于没有第二相粒子的阻挡, 其长大过程为快速的正常晶粒长大 [15].

研究 [17] 表明正常晶粒长大过程中晶粒尺寸分布 (size distribution function, 简称 SDF) 服从对数正态分布. 图 4 是试样经 1070 °C 不同时间等温奥氏体处理后的晶粒尺寸分布图. 由图可见, 当处理时间为 2 h 时, 晶粒尺寸呈正态分布 (图 4a); 当处理时间为 3 和 12 h 时, 晶粒分布图出现双峰现象 (图 4b 和 c), 表明晶粒尺寸分布出现两极分化, 晶粒异常长大; 而处理时间为 15 h 时, 晶粒的生长模式重新转变为正常模式 (图 4d). 图 4 中的晶粒尺寸统计结果与图 2 中试样的金相组织相符.

图 5 示出了不同温度对应的开始出现晶粒异常长大和异常长大结束的时间. 可将图 5 分为三个区域: 正常晶粒长大的均匀粗晶区 (区域 A)、异常晶粒长大的混晶区 (区域 B) 和正常晶粒长大的均匀细晶区 (区域 C). 区域 B 和 C 的交界线相当于异常晶粒长大的开始线, 对应时间为异常晶粒长大的孕育期, 而区域 A 和 B 的交界线相当于异常晶粒长大的终了线. 异常晶粒长大的孕育期随温

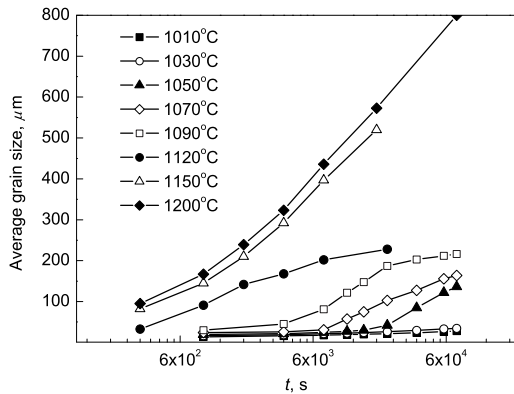


图 3 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢不同温度下奥氏体平均晶粒尺寸与等温时间的关系

Fig.3 Average austenite grain size vs holding time in X12CrMoWVNbN10-1-1 steel austenitized at different temperatures

度的升高而缩短, 同时异常晶粒长大终了时间也缩短.

正常晶粒长大动力学方程一般符合 [18]

$$\bar{D}_t^n - \bar{D}_0^n = K \cdot t$$

式中, \bar{D}_0 为恒定温度情况下的起始平均晶粒直径, \bar{D}_t 为

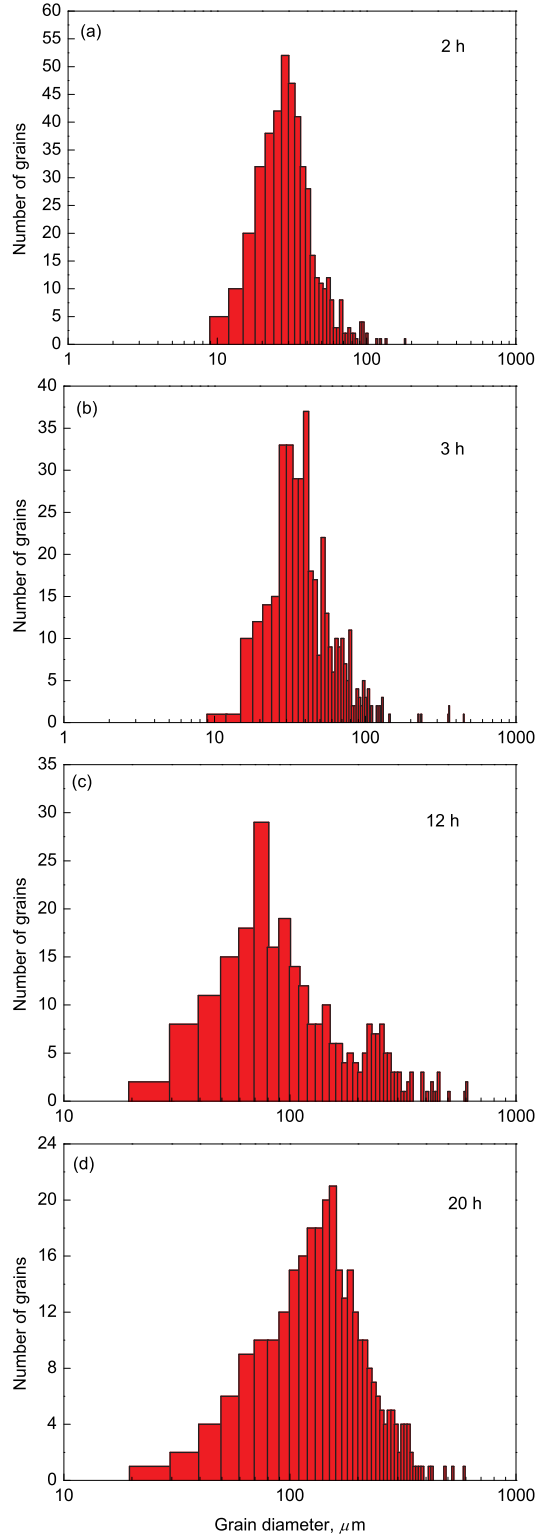


图 4 奥氏体晶粒在 1070 °C 等温不同时间过程中的晶粒尺寸分布

Fig.4 Austenite grain size distribution after austenitization at 1070 °C for 2 h (a), 3 h (b), 12 h (c) and 20 h (d)

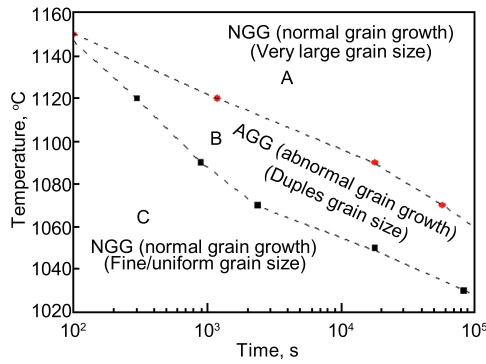


图 5 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢等温奥氏体正常长大与异常晶粒长大区域

Fig.5 Normal and abnormal grain growth zones of isothermal austenitizing in X12CrMoWVNbN10-1-1 steel

表 1 正常晶粒长大动力学方程的拟合参数

Table 1 Fit parameters in the kinetic equation of normal grain growth

Temperature, °C	n	K	$\bar{D}_0, \mu\text{m}$
1010	4.44988	2340.1	12.87
1030	4.21522	2387.5	15.50
1050	3.92269	2478.2	17.33
1150	2.48619	19834.9	25.1
1200	2.48339	25485.8	30.3

t 时刻的平均晶粒直径, K 为常数, n 为指数. 当金属中存在阻碍晶界迁移的因素 (如弥散第二相粒子、杂质等) 时, 指数项 n 常大于 2.

对不同奥氏体化温度和等温时间下奥氏体平均晶粒尺寸 (见图 3), 拟合获得 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢正常晶粒长大的动力学方程参数, 见表 1. 由于第二相粒子的存在, $n > 2$, 但指数 n 随着温度的升高下降, 原因是 MX 型化合物随着温度升高逐渐粗化或溶解, 使得其阻碍晶粒长大的效果下降, 系数 K 和初始晶粒尺寸 \bar{D}_0 则随温度的升高而增大.

3 结论

(1) 当奥氏体化温度低于 1050 °C 时, 晶粒长大表现为正常长大过程, 在 1050 °C 等温处理 20 h 后, 晶粒仍能保持均匀细小; 在 1050—1120 °C 之间等温时, 随着等温时间的不同出现奥氏体晶粒的异常长大区间; 当奥氏体化温度高于 1150 °C 时, 奥氏体晶粒以正常模式快速长大.

(2) 根据奥氏体晶粒状态与奥氏体化等温温度和等温时间的关系, 可以获得对应的不同区域 (图 5): 正常晶粒长大的均匀粗晶区、异常晶粒长大的混晶区和正常晶粒长大的均匀细晶区. 奥氏体晶粒在正常长大时, 不同晶粒尺寸的出现频率符合对数正态分布; 而混晶时会出现双峰现象.

(3) 奥氏体晶粒的正常长大符合动力学方程 $\bar{D}_t^n - \bar{D}_0^n = K \cdot t$, 其指数 $n > 2$, 且随着温度的升高下降, 原因是未溶 MX 型碳/氮化合物的存在钉扎晶界, 阻碍晶粒长

大, 但是随着温度升高由于其逐渐粗化和溶解, 使得其阻碍晶粒长大的效果下降, 系数 K 和初始晶粒尺寸 \bar{D}_0 则随温度的升高而加大.

参考文献

- [1] Hu P. *Electr Power Constr*, 2005; 26(6): 26 (胡平. 电力建设, 2005; 26(6): 26)
- [2] Masuyama F. *ISIJ Int*, 2001; 41: 612
- [3] Bose S C, Singh K, Ray A K, Ghosh R N. *Mater Sci Eng*, 2008; A476: 257
- [4] Sikka V K. In: Davies J W, Michel D J eds., *Proc Topical Conf on Ferritic Alloys for Use in Nuclear Energy Technologies*, Littleton: AIME, 1984: 317
- [5] Cerjak H, Letofsky E, Staubli M. In: Lecomte-Beckers J, Schubert F, Ennis P J eds., *Proc 6th Liège Conf on Materials for Advanced Power Engineering 1998, Part I*, Jülich, Germany, Forschungszentrum, 1998: 401
- [6] Ennis P J, Quandackers W J. In: Strang A, Banks W M, Conroy R D, McColvin G M, Neal J C, Simpson S eds., *Parson 2000 for Advanced Marterials for 21st Century Turbines and Power Plant Proc 5th International Charles Parsons Turbine Conf*, London: Cambridge, 2000: 265
- [7] Kubon Z, Foldyanna V, Voderak V. In: Strang A, Banks W M, Conroy R D, Goulette M J eds., *Proc 4th Int Charles Parsons Turbine Conf*, UK: Maney Publishing, 1997: 309
- [8] Lundin L, Fallman S, Andren H O. *Mater Sci Technol*, 1997; 13: 233
- [9] Orr J, Woolard L. In: Strang A, Gooch D J eds., *Proc Microstructural Development and Stability in High Chromium Ferritic Power Plant Steels*, UK: Institute of Materials, 1997: 53
- [10] Ennis P J. In: Strang A, Banks W M, Conroy R D, Goulette M J eds., *Proc 4th Int Charles Parsons Turbine Conf*, UK: Maney Publishing, 1997: 296
- [11] Kimura M, Yamaguchi K, Hayakawa M, Kobayashi K, Kanazawa K. *Int J Fatigue*, 2006; 28: 300
- [12] Kan D T, Ye G B. *Materials and Heat Treatment of Heavy Casting and Forging*, Beijing: Longmen Books, 1998: 139 (康大韬, 叶国斌. 大型铸锻件材料及热处理. 北京: 龙门书局, 1998: 139)
- [13] García de Andrés C, Bartolomé M J, Capdevila C, San Martín D, Caballero F G, López V. *Mater Charact*, 2001; 46: 389
- [14] Cotterill P, Mould P R. *Recrystallization and Grain Growth in Metals*. London: Surrey University Press, 1976: 271
- [15] Cahn R W, Haasen P. *Physical Metallurgy*. New York: North-Holland, 1996: 2474
- [16] Mao W M, Zhao X B. *Recrystallization and Growth of Grain in Metal*. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1994: 282 (毛卫民, 赵新兵. 金属的再结晶与晶粒长大. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 282)
- [17] Kutz S K, Carpay F M A. *J Appl Phys*, 1980; 51: 5725
- [18] Hu G X, Cai X, Rong Y H. *Foundations of Material Science (2nd Edi)*, Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 204 (胡庚祥, 蔡琦, 戎咏华. 材料科学基础 (第二版). 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 204)