

文章编号:1006-2467(2010)01-0011-05

X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢 中的马氏体相变过程

韩利战, 顾剑锋, 潘健生

(上海交通大学 上海激光制造与材料改性重点实验室, 上海 200240)

摘要: 通过膨胀试验研究了 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢在不同奥氏体化条件下的马氏体相变过程. 结果表明: 在温度 1 010 ~ 1 200 °C 奥氏体化 15 min 条件下, 马氏体相变的开始温度点 M_s 与结束温度点 M_f 随着奥氏体化温度的增加而升高; 在 1 070 °C 奥氏体化时, M_f 随奥氏体化时间的延长而升高, 而在奥氏体化时间小于 3 h 时, 随着奥氏体化时间的增加, M_s 上升, 在奥氏体化时间超过 3 h 后, M_s 稳定在 460 °C 左右; 根据膨胀曲线拟合得到在 1 070 °C 奥氏体化保温不同时间条件下的马氏体相变动力学方程.

关键词: X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢; 奥氏体化; 马氏体相变

中图分类号: TG 142.73 **文献标志码:** A

Martensitic Transformation in X12CrMoWVNbN10-1-1 Ferrite Heat-Resistant Steel

HAN Li-zhan, GU Jian-feng, PAN Jian-sheng

(Shanghai Key Laboratory of Materials Laser Processing and Modification,
Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Dilatometric studies on X12CrMoWVNbN10-1-1 ferrite heat-resistant steel were carried out to investigate the martensitic transformation under different austenitization conditions. When the austenitizing temperature increases from 1 010 °C to 1 200 °C and the holding time keeps at 15 min, M_s and M_f increase with the increasing of austenitizing temperature. When the austenitizing temperature keeps at 1 070 °C and the holding time changes from 5 min to 20 h, M_f increases with the increasing of the holding time, and M_s increases with the increasing holding time only for the first 3 h, and then reaches a constant value of 460 °C when the holding time exceeds 3 h. A new kinetic equation for martensitic transformation for this steel austenitized at 1 070 °C was obtained based on the dilatometric curves tested, which sets up the relationship between the volume fraction of martensite, transformation temperature and the austenization holding time.

Key words: X12CrMoWVNbN10-1-1 ferrite heat-resistant steel; austenitization; martensitic transformation

收稿日期:2009-06-28

基金项目:上海市科委重大科技攻关项目资助(08DZ1100302)

作者简介:韩利战(1970-),男,江西上饶人,博士生,主要从事热处理工艺及其数值模拟研究.

顾剑锋(联系人),男,教授,博士生导师,电话(Tel.):021-34203743;E-mail:gujf@sjtu.edu.cn.

随着汽轮机的蒸汽温度、压力和发电效率越来越高,使得超超临界汽轮机的蒸汽温度达到 600 、蒸汽压力达到 30 MPa,这种工作环境对材料性能的要求极高.欧洲的 COST501 计划^[1]在 9Cr1Mo 钢 (X10CrMoVNb91) 的基础上通过添加 W 发展出 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢,进一步提高了其在高温高压蒸汽环境中的高温蠕变性能,并被广泛用于超超临界发电机组零件.

X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢中含大量合金元素,淬透性非常好,即使以极慢的速度冷却(如空冷)也可得到马氏体.经过奥氏体化、淬火和高温回火后可获得板条状回火马氏体组织,其主要强化机制包括固溶强化、析出强化和晶界强化,具有良好的高温强韧性和蠕变性能^[2],其中 $M_{23}C_6$ 型碳化物、尤其是 MX(M 代表金属元素, X 代表非金属元素 C、N)型碳/氮化合物在奥氏体化过程中可逐渐固溶于奥氏体并均匀化,其固溶与均匀化程度不仅影响到奥氏体的晶粒长大,也影响到随后淬火冷却过程中的马氏体相变.

本文通过不同奥氏体化加热工艺条件下所得奥氏体在随后冷却过程中的膨胀曲线,研究了奥氏体化条件对 X12CrMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢中马氏体相变的影响,并建立了定量的马氏体相变动力学方程.

1 试验部分

试验材料取自于某重型机器厂高中压转子大型锻件,并经锻后热处理,其原始组织为铁素体加碳化物的平衡组织.材料的化学成分(质量分数计)分别为 0.110% C, 0.080% Si, 0.410% Mn, 0.008% P, 0.004% S, 10.350% Cr, 1.000% Mo, 0.800% Ni, 1.030% W, 0.180% V, 0.020% Al, 0.051% N,

0.040% Nb.

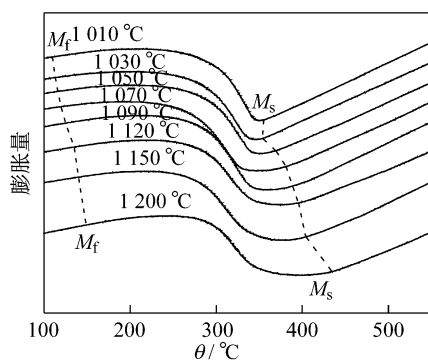
试样选用 $\varnothing 6 \text{ mm} \times 82 \text{ mm}$ 的圆棒,膨胀试验在 DSI 公司的 Gleeble-3500 型热模拟试验机上进行.为了研究奥氏体化加热过程对马氏体相变的影响,分别设计了以下 2 组条件的试验: 选择 8 组试样,以 3 /s 的加热速度将试样分别加热到 1 010、1 030、1 050、1 070、1 090、1 120、1 150、1 200 ,并保温 15 min,然后以 2 /s 的冷却速度冷却至室温; 选择 10 组试样,以 3 /s 的加热速度将试样加热到 1 070 ,并保温 5、15 min 以及 1、2、3、6、9、12、15 和 20 h,然后以 2 /s 的冷却速度冷却至室温.最后,精确测量以上 2 组试样冷却过程中的膨胀曲线.将冷却至室温的试样制成金相样品,腐蚀后在 OL YMPUS-BX60M 型光学显微镜下观察其晶粒大小,并测定其平均晶粒尺寸.试验中,采用直线截点法^[3]测定奥氏体的平均晶粒尺寸,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,通过计算截线上的截点数目获得奥氏体的平均晶粒尺寸.

2 结果与分析

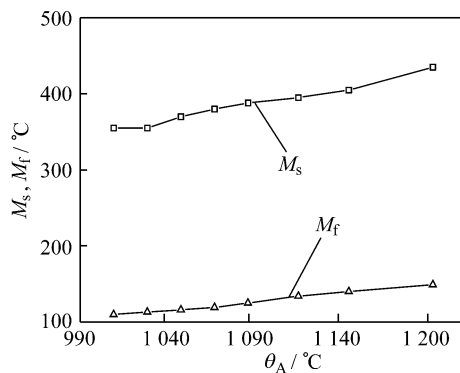
2.1 马氏体相变过程

奥氏体化后的试样在冷却过程中发生收缩,其膨胀曲线在通常情况下近似为直线.发生相变时,由于奥氏体与马氏体比容的差异,导致随着温度下降而使膨胀曲线上出现一个反常的峰值.相变结束后,随着温度继续下降,完全马氏体的试样继续近似呈线性收缩.根据膨胀曲线偏离线性点的位置,可以确定马氏体相变的开始温度点 M_s 与结束温度点 M_f .

图 1 所示为试样在不同奥氏体化温度(θ_A)下保温 15 min 后,冷却过程中马氏体相变温度区域的膨胀曲线,以及 M_s 点和 M_f 点与奥氏体化温度的关系.



(a) 马氏体相变温度区域的膨胀曲线



(b) 奥氏体化温度对 M_s 点和 M_f 点的影响

图 1 不同奥氏体化温度下冷却过程中的马氏体相变情况

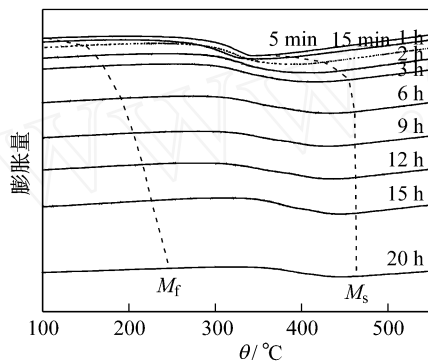
Fig. 1 The martensitic transformation in the specimens austenitized at different temperature

可见,奥氏体化温度越高, M_s 点和 M_f 点越高。

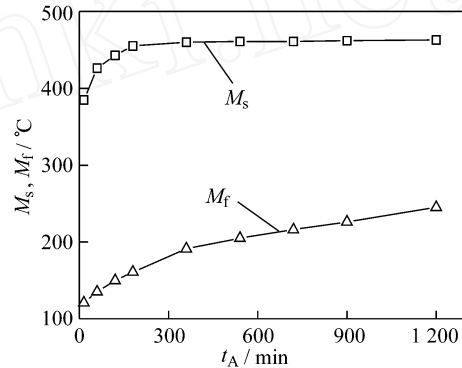
图 2 所示为奥氏体化温度 1 070 并保温不同时间后,以 2 /s 冷却的过程中马氏体相变温度区域膨胀曲线,以及 M_s 点和 M_f 点与奥氏体化保温时间(t_A)的关系。可见: M_s 点随着保温时间的延长而升高,但保温 3 h 后, M_s 基本保持在 460 左右;而 M_f 点随奥氏体化保温时间的延长而升高。

图 3 所示为奥氏体化温度 1 070 并保温不同时间后晶粒形貌的金相显微照片。可以看出,晶粒出

现了异常长大,且在保温 3 h 时存在严重混晶。此时,较大的奥氏体晶粒在随后的等温过程中变化不大,为该温度下晶粒的极限尺寸;而其他尺寸的小晶粒则相互吞并,使得小晶粒中尺寸相对较大的晶粒快速长大,直至极限尺寸,即小晶粒的数目越来越少而大晶粒数目越来越多,而且其所占的比例越来越高。显然,随着保温时间的延长,平均晶粒尺寸不断增加。



(a) 马氏体相变温度区域的膨胀曲线



(b) 保温时间对 M_s 点和 M_f 点的影响

图 2 1 070 奥氏体化并保温不同时间后冷却过程中的马氏体相变情况

Fig. 2 The martensitic transformation in the specimens austenitized at 1 070 for different holding time and then cooled

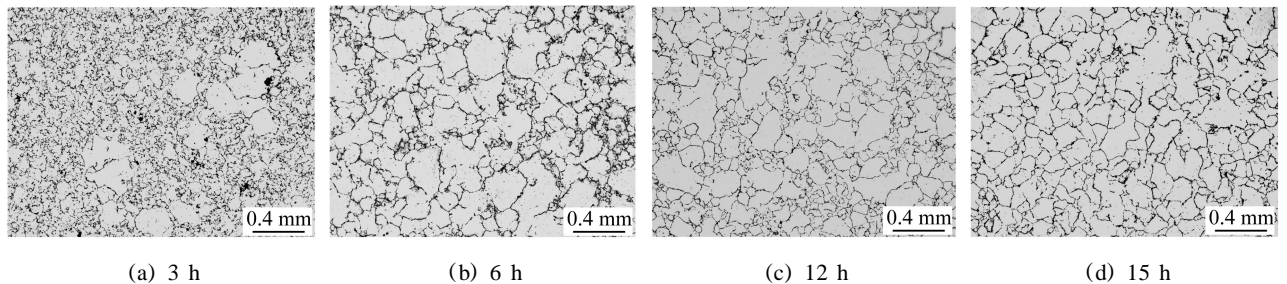


图 3 奥氏体化温度为 1 070 时的晶粒形貌金相显微照片

Fig. 3 Austenite grain size after austenitized at 1 070

2.2 分析

2.2.1 奥氏体化条件对 M_s 点和 M_f 点的影响 通常认为,奥氏体化条件的不同意味着奥氏体中的化学成分及其晶粒不同。奥氏体化温度越高,保温时间越长,则钢中更多的氮/碳化物溶解进入奥氏体,使奥氏体的化学成分更加均匀,同时也导致了奥氏体晶粒变得粗大,其对 M_s 点起到相反的作用。一方面,根据 Andrews 经验公式^[4]可知,C、Cr、Mn、Ni、Mo 等合金元素溶解于奥氏体中可显著降低 M_s 点,即 M_s 点将随着奥氏体化温度的升高而降低;另一方面,细小的奥氏体会产生强化作用,从而抑制马氏体的相变^[5-7]。因此,奥氏体化温度升高而导致奥氏体晶粒粗大,意味着 M_s 点将随奥氏体化温度的升

高而升高。

X12CrMoWVNbN10-1-1 钢中奥氏体化条件对其 M_s 点和 M_f 点的影响也可从以上 2 个方面分析。首先,将试验中测得的 2 组试样平均晶粒尺寸(A GS)与 M_s 点和 M_f 点联系起来,如图 4 所示。可见,奥氏体晶粒尺寸对 M_s 点和 M_f 点的影响显著,而奥氏体中化学成分的影响则不明显。

X12CrMoWVNbN10-1-1 钢中存在大量 $M_{23}C_6$ 碳化物和少量 MX 型碳/氮化合物,当其未溶解时,作为第 2 相粒子弥散分布在初生的奥氏体晶界上,对晶界起到了钉扎作用,阻止了晶粒长大。当温度升高且保温时间足够时,碳/氮化合物粗化并逐渐固溶到奥氏体基体中,钉扎作用逐渐消失,奥氏体晶粒迅

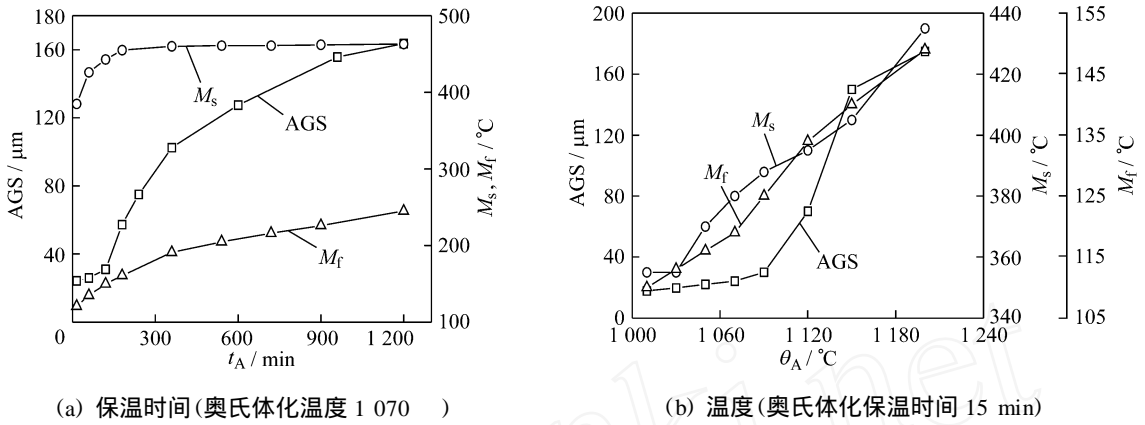


图4 不同奥氏体化条件对 M_s 点和 M_f 点及平均晶粒尺寸的影响

Fig. 4 The effects of holding time and austenization temperature on the M_s , M_f and average grain size(AGS)

表1 JMatPro 计算的平衡相转变及其转变温度

Tab.1 Equilibrium phase transition and transition temperature calculated by JMatPro

平衡相转变	转变温度/	发生的转变过程
+ $M_{23}C_6$ + MX	< 774. 85	初始的室温相组成
+ $M_{23}C_6$ + MX \rightleftharpoons + $M_{23}C_6$ + MX +	774. 85	开始形成, MX 和 $M_{23}C_6$ 开始粗化和溶解
+ $M_{23}C_6$ + MX + \rightleftharpoons $M_{23}C_6$ + MX +	860. 00	完全消失, MX 和 $M_{23}C_6$ 继续粗化和溶解
$M_{23}C_6$ + MX + \rightleftharpoons MX +	910. 45	$M_{23}C_6$ 完全消失, MX 继续粗化和溶解
MX + \rightleftharpoons MX + +	1 207. 77	开始形成, MX 继续粗化和溶解
MX + + \rightleftharpoons +	1 220. 76	MX 完全消失

速长大. 其在奥氏体化加热过程中发生不同程度的溶解, 并影响奥氏体的化学成分. 表 1 列出了由 JMatPro 软件计算的该钢加热过程中各种相的平衡转变温度及变过程.

从表 1 可见, $M_{23}C_6$ 型碳化物的完全溶解温度约 910, 而 MX 型碳/氮化合物的完全溶解温度在 1 220 左右. 因此, 在图 4(a) 的等温过程中, 由于少量的 MX 型碳/氮化合物对奥氏体晶界的钉扎作用, 使得少数奥氏体晶粒发生异常长大(见图 3). 大奥氏体晶粒的出现将导致 M_s 点上升, 而小奥氏体晶粒的长大则使得马氏体相变的 M_f 点提高. 当达到一定的保温时间后, 大奥氏体晶粒达到极限尺寸, 使得 M_s 点不再发生变化; 而由于小奥氏体晶粒通过吞并继续长大, M_f 点将继续上升.

在图 4(b) 中, 随着奥氏体化温度从 1 010 逐渐升高, 已固溶于奥氏体中的 $M_{23}C_6$ 碳化物逐渐均匀化, 奥氏体中碳和铬元素的微小增加主要来自于少量 MX 型碳/氮化合物的逐渐溶解, 并使 M_s 点略微下降; 而更多未溶 MX 型碳/氮化合物的钉扎使得晶粒尺寸略微长大, 并造成了 M_s 温度略微上升. 因此, 在 1 030 以下的 M_s 点变化不大. 继续升高温度, 更多的 MX 型碳/氮化合物溶解而使其对奥

氏体晶界的钉扎作用减小, 奥氏体的晶粒急剧长大. 由于 MX 型碳/氮化合物量少, 其溶解对奥氏体成分的变化影响很小. 因此, 奥氏体晶粒尺寸影响占据主导因素, 即随着奥氏体化温度不断升高而 M_s 点显著升高.

2.2.2 1 070 奥氏体化的马氏体相变动力学方程 马氏体相变的动力学 K-M 方程^[8]可反映生成马氏体的量与试样所达到温度之间的关系, 即

$$m = 1 - \exp[-\sigma(M_s - T)] \quad (1)$$

式中: m 为温度 T 下生成的马氏体体积分数; σ 为与钢材料有关的常数, 对于多数碳钢而言, $\sigma = 0.011$. 式(1)不适用于低碳钢和高合金钢.

本文通过试验获得了 1 070 奥氏体化并保温不同时间后, 冷却过程中马氏体相变时的一系列膨胀曲线, 进一步利用杠杆定律计算出试样冷却至不同温度时所对应的马氏体量, 再根据下式求出 K-M 方程中的系数 σ , 将其表示为

$$\sigma = -\frac{\ln(1 - f)}{M_s - T} \quad (2)$$

图 5 所示为在 1 070 奥氏体化时, 不同奥氏体化保温时间下 σ 与 $M_s - T$ 的关系. 可见, 当奥氏体化保温时间大于 3 h 后, σ 与 $M_s - T$ 近似呈线性关系, 且其斜率随着保温时间的延长而增大. 将此

斜率与保温时间进行线性拟合,得到 α_0 与保温时间 t_A 的关系为

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0 &= k(M_s - \theta) \\ k &= (6.76331 + 0.4018t_A \times 10^{-5}) \end{aligned} \right\} (3)$$

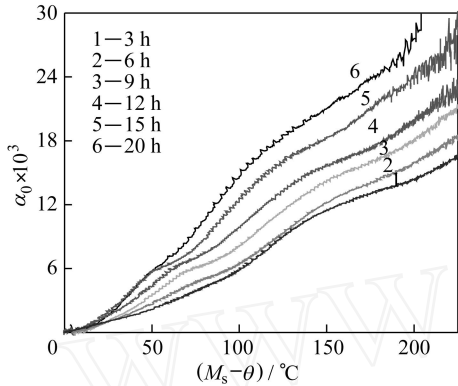


图 5 不同保温时间下 α_0 与 $M_s - \theta$ 的关系

Fig. 5 The effects of holding time on the relation between coefficient α_0 and $(M_s - \theta)$

由于 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢在 1 070 奥氏体化并保温 3 h 以上的 M_s 点稳定在 460 左右,因此,将 $M_s = 460$ 和式 (3) 代入式 (1),可得到以下 X12CrMoWVNbN10-1-1 钢在 1 070 奥氏体化不同时间下的马氏体相变动力学方程:

$$\left. \begin{aligned} m &= 1 - \exp[-k(460 - \theta)^2] \\ k &= (6.76331 + 0.4018t_A) \times 10^{-5} \end{aligned} \right\} (4)$$

图 6 所示为按照以上相变动力学方程和膨胀试验所得曲线计算的马氏体转变量与转变温度的关系.可见,两者的结果较吻合.证明采用本文所用拟合方法合理且精度较高,能够用于准确预测实际热处理过程中的马氏体生成量.

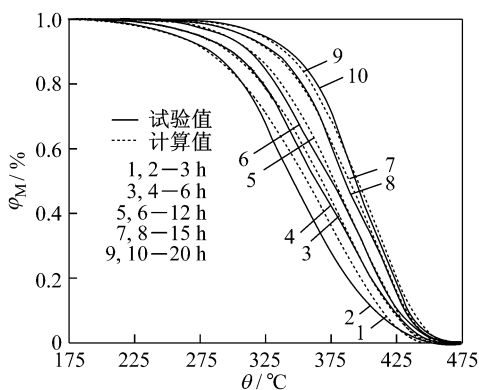


图 6 马氏体转变量与转变温度的关系

Fig. 6 The relationship between martensite volume fraction and transformation temperature

3 结 论

(1) 在温度 1 010 ~ 1 200 之间奥氏体化并保温 15 min 的条件下,马氏体相变开始点与结束点随着奥氏体化温度的增加而升高,其主要原因在于平均奥氏体晶粒尺寸随着奥氏体化温度升高而增大.

(2) 在 1 070 奥氏体化并保温不同时间时,马氏体相变结束点随奥氏体化时间的延长而上升;而在奥氏体化时间小于 3 h 时,马氏体相变开始点随奥氏体化时间的延长而上升,当奥氏体化时间大于 3 h 后,马氏体相变开始点稳定在 460 左右.

(3) 根据膨胀试验数据计算的马氏体相变量与相变温度关系曲线同采用本文拟合获得的参数计算曲线较吻合,研究结果对于超超临界界高中压转子热处理过程中马氏体相变量的计算具有实用价值.

参考文献:

- [1] Ennis P J, Quandackers W J. Parson 2000 for advanced materials for 21st century turbines and power plant [C]// **Proceedings of the Fifth International Charles Parsons Turbine Conference**. London: Institute of Materials, 2000: 265-275.
- [2] Maruyama K, Sawada K, Koike J. Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel [J]. **ISIJ International**, 2001, 41(6): 641-653.
- [3] GB/T 6394-2002, 金属平均晶粒度测定方法[S].
- [4] Andrews K W. Empirical formulae for calculation of some transformation temperatures [J]. **JISI**, 1965, 203(6): 721-727.
- [5] García Junceda A, Capdevila C, Caballero F G, et al. Dependence of martensite start temperature on fine austenite grain size [J]. **Scripta Materialia**, 2008, 58(2): 134-137.
- [6] Umamoto M, Owen W S. Effects of austenitizing temperature and austenite grain size on the formation of athermal martensite in an iron-nickel and an iron-nickel-carbon alloy [J]. **Metallurgical Transactions B**, 1974, 5(9): 2041-2046.
- [7] Jimenez Melero E, Van Dijk N H, Zhao L, et al. Martensitic transformation of individual grains in low-alloyed TRIP steels [J]. **Scripta Materialia**, 2007, 56(5): 421-424.
- [8] Koistinen D P, Marburger R E. General equation prescribing the extent of the austenite transformation in pure iron-carbon alloys and plain carbon steel [J]. **Acta Metallurgica Et Materialia**, 1959, 7(3): 50-60.