

超超临界转子钢 X12CrMoVNbN10-1-1的等温转变动力学

韩利战, 顾剑锋, 潘健生

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

摘要: 通过膨胀试验测定了 X12CrMoVNbN10-1-1 铁素体耐热钢连续加热过程相变动力学曲线 (CHT), 根据等温转变动力学与连续转变动力学之间的关系将 CHT 曲线转换为等温加热相变动力学曲线 (HT); 采用定量金相法测定 X12CrMoVNbN10-1-1 铁素体耐热钢以 30 °C/h 加热至 1070 °C 保温 12h 的过冷奥氏体经过不同温度等温转变的转变量与等温时间的关系, 根据试验结果求解出修正的 Avrami 方程中的系数, 并绘制出这种奥氏体化条件下的过冷奥氏体等温转变动力学曲线 (TTT)。

关键词: 超超临界转子钢; 等温相变动力学曲线; Avrami 方程

中图分类号: TG151.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-6264(2010)01-0035-05

Isothermal transformation kinetics of X12CrMoVNbN10-1-1 steel for the ultra-supercritical rotor

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

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

Abstract: The isothermal transformation kinetics curves of X12CrMoVNbN10-1-1 ferritic heat-resistant steel were investigated. The continuous heating transformation curve (CHT) tested by dilatometric experiment is converted to isothermal heating phase transformation curve (HT) based on the relationship between isothermal transformation kinetics and continuous transformation kinetics. The transformed volume fraction of ferrite to austenite in the steel after austenization at 1070 °C for 12 h is measured as a function of isothermal time at different isothermal temperatures by quantitative metallographic method. The coefficients of modified Avrami equation are obtained and TTT curve of the steel is developed based on the experiments.

Key words: USC rotor steel; isothermal transformation kinetics curves; Avrami equation

由于能源危机的影响和环境保护意识的逐渐增强, 提高火电厂发电效率、节约能源、降低成本、减少 CO₂ 排放量保护环境成为世界各国的主要研究课题。汽轮机的蒸汽温度和压力愈高, 发电效率愈高, 超超临界汽轮机的蒸汽温度达到 600 °C、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^[1-2]在 9Cr1Mo 钢 (X10CrMoVNb91) 的基础上添加钨发展出 X12CrMoVNbN10-1-1 铁素体耐热钢, 进一步提高了材料在高温高压的蒸气环境中高温蠕变性能, 如今已应用于超超临界发电机组零

件特别是高中压转子上。

固态相变动力学曲线, 如连续加热相变动力学曲线 (CHT)、等温加热相变动力学曲线 (HT) 以及冷却过程中的 CCT/TTT 曲线, 不仅是热处理工艺制定的重要参数, 同时也是热处理计算机模拟所必需的^[3-5]。本文着重对该材料的加热和冷却过程转变动力学曲线进行测试和分析。

首先, HT 测试时要求将试样以极快的加热速度加热到等温温度, 而加热过程中奥氏体化的孕育期非常短暂。以现有的试验手段, 即使用最快的速度加热到温, 材料已经发生了部分相变; 而且高 Cr 铁素体耐热钢在加热过程中同时发生碳化物溶解, 这些溶解过程将影响到膨胀曲线或电阻曲线的变化而最终无法分析加热过程的相变。虽已有大量工作希望通过连续加热试验获得相变动力学参数用于研究等温加热过程中的相变^[6-8], 但方法都很复杂; 且在转换过程中需要大量的热力学参数, 使用局限性很大。文献 [9] 在扩散型相变的 Scheil 叠加法则的基础上, 建立了从

收稿日期: 2009-06-01; 修订日期: 2009-09-28

基金项目: 上海市科学技术委员会重大科技攻关项目 (08DZ1100302)

作者简介: 韩利战 (1970—), 男, 博士研究生, 主要从事热处理数值模拟与热处理工艺研究。

通讯作者: 顾剑锋, 男, 教授, Tel: 021-34203743, E-mail: gujf@sjtu.edu.cn

连续相变动力学曲线转换为等温相变动力学曲线的数学关系,从而可通过连续相变试验结果获取等温转变动力学曲线,解决目前试验技术难以测量等温转变孕育期的难题。本文通过膨胀试验测定该材料的 CHT 曲线,然后根据文献^[9]提出的连续转变动力学与等温转变动力学之间的数学关系将 CHT 曲线转换为 HT 曲线。

其次,一般钢种通过膨胀实验测定 TTT 曲线时,其奥氏体化保温时间在 30 min 左右,而该钢的大锻件热处理时加热速度非常缓慢,为使钢中的碳化物充分固溶于奥氏体和获得较为粗大均匀奥氏体晶粒,奥氏体化时间都在 10 h 以上。为获得符合生产实际的 TTT 曲线,需长时间奥氏体化;另外该材料的淬透性非常好,为获得过冷奥氏体等温转变为铁素体加碳化物的转变曲线,等温温度达百小时以上,如采用膨胀仪等仪器进行测定,其代价高昂。在以 30 °C/h 加热至 1070 °C 保温 12 h 的奥氏体化条件下,本文采用定量金相法测定不同温度等温获得的转变量与时间的关系,并绘制出符合生产实际情况的 X12CrMoWVNbN10-1 钢的 TTT 曲线。

1 试验材料和方法

试验材料取自于经锻后热处理的锻件,试样的化学成分 (wt%) 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 0.04, 含量 Fe。显微组织见图 1,白色基体为铁素体组织,深色块状物为类屈氏体组织(碳化物与铁素体两相混合物)。扫描电镜照片位置为金相照片中深色块状部位,可以看出为铁素体基体上分布着颗粒状、短杆状碳化物。

奥氏体化转变的膨胀试验在 Gleeble-3500 热模拟试验机中进行,试样为 $\phi 6$ mm $\times 82$ mm 圆棒,分别以不同加热速度 (28.8 ~ 7.2 $\times 10^6$ °C/h) 将试样加热到 1200 °C,记录加热过程中试样直径变化。

马氏体相变特征温度的测试也在 Gleeble-3500 热模拟试验机中进行,将 $\phi 6$ mm $\times 82$ mm 圆棒试样以 30 °C/h 加热到 1070 °C,保温 12 h,然后快速冷却至室温,记录膨胀曲线以确定马氏体相变的 M_s 点、 M_f 点和 M_{50} 。

过冷奥氏体的等温转变实验在热处理模拟炉中进行,试样为 $\phi 20$ mm $\times 10$ mm 的圆柱,以 30 °C/h 加热到 1070 °C,保温 12 h,然后快速冷却至等温温度,每隔一定时间取出一个试样,并快冷至室温。试样抛

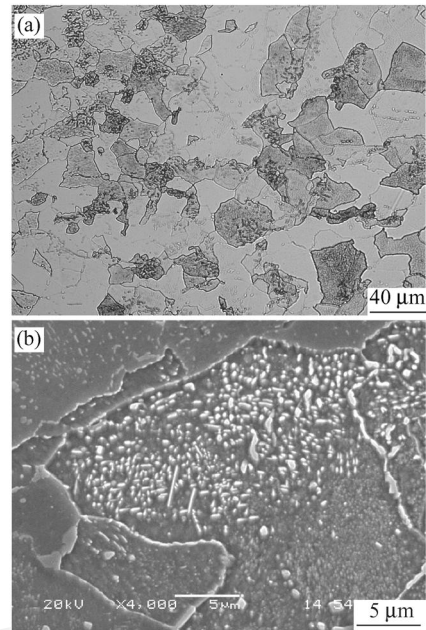


图 1 经锻后热处理试样的显微组织
(a) 光学金相照片; (b) 扫描电镜照片

Fig 1 Microstructure of the specimen after post-forging heat treatment (a) OM metallograph; (b) SEM micrograph

光后用 10 g 三氯化铁 + 15 ml 盐酸 + 50 ml 酒精腐蚀观察金相,定量分析微观组织,并记录转变量与时间的关系。

2 试验结果与分析

2.1 连续加热与等温加热相变动力学

从不同加热速度的膨胀试验曲线中可获得奥氏体转变开始温度 A_{c1} 、奥氏体转变量为 25% 的温度 A_{25} 、奥氏体转变量为 75% 的温度 A_{75} 以及奥氏体转变结束温度 A_{c3} ,以加热速度与温度为坐标可得到如图 2 所示的连续加热转变曲线 (CHT)。

图 2 中建立了温度、加热速率和相变量关系。对其中相变量固定的一条曲线进行拟合处理,可以得到其分段数学表达式,如 $T = f(V)$ ($X = X_0, X_1 \dots$)。文献 [9] 建立了 CHT (连续加热转变) 与 HT (等温加热转变) 之间的关系:

$$(X, T) = \left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_X \quad (1)$$

式中, (X, T) 为在某温度 T 等温完成转变量 X 的所需等温时间, $\left[\frac{\partial T}{\partial V} \right]_X$ 则是图 2 中对应于某一转变量 X 的曲线的温度对加热速率的偏导数。显然对应于图 2 中任意一条相变量确定的曲线,可以计算得到

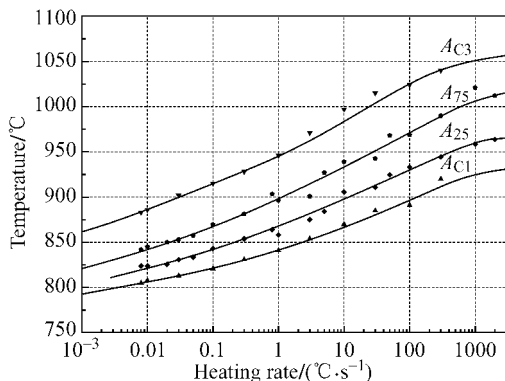


图 2 X12CMoWVNbN10-1-1 钢连续加热奥氏体转变量与加热温度及加热速度的关系 (CHT)

Fig 2 Curves of temperature vs heating rate for different austemite fraction in X12CMoWVNbN10-1-1 steel for continuous heating transformation (CHT)

任意温度 T 等温完成这个特定转变量需要的等温时间 (X, T)。

根据以上原理计算可获得 X12CMoWVNbN10-1-1 钢的 HT 曲线,如图 3 所示。

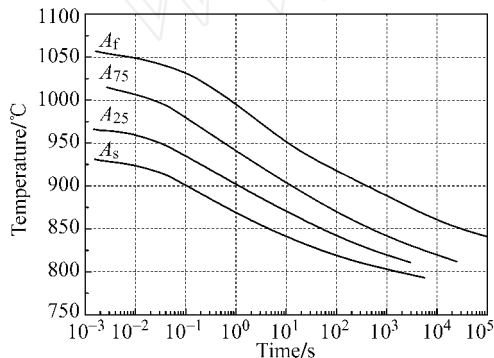


图 3 计算得到的 X12CMoWVNbN10-1-1 钢的 HT 曲线

Fig 3 Calculated HT curves of X12CMoWVNbN10-1-1 steel

2.2 过冷奥氏体等温转变动力学

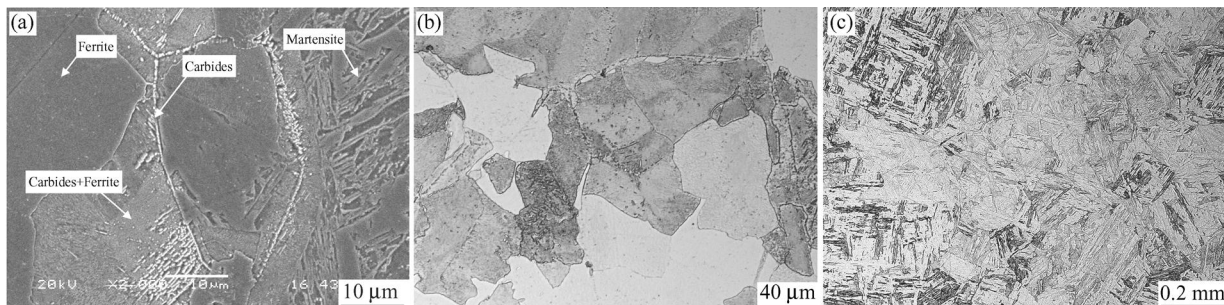


图 4 X12CMoWVNbN10-1-1 钢试样不同温度等温不同时间得到的显微组织

(a) 670 °C 等温 65 h; (b) 690 °C 等温 101 h; (c) 480 °C 等温 200 h

Fig 4 Microstructure of the X12CMoWVNbN10-1-1 steel isothermally treated with different temperature and time (a) 670 °C for 65 h; (b) 690 °C for 101 h; (c) 480 °C for 200 h

X12CMoWVNbN10-1-1 钢的过冷奥氏体在不同温度下等温停留不同时间获得的显微组织如图 4 所示。可以观察到碳化物首先在奥氏体晶界处析出并逐渐长大。随着等温过程的进行,晶界附近区域出现碳化物和铁素体的两相区,同时原奥氏体晶粒内部的一些有利于碳化物析出的位置也开始不断析出碳化物,并随等温时间的延长,发生聚集长大,并转变为铁素体和碳化物两相区。

局部贫碳的奥氏体区域将转变为块状铁素体组织,等温停留时尚未分解的过冷奥氏体随后快速冷却将转变为马氏体组织(如图 4(a))。在等温过程中完全转变的组织如图 4(b)所示,包含晶界处碳化物、碳化物附近区域的两相组织以及最后形成的块状铁素体组织。480 °C 等温 200 h 后冷却至室温得到的仍然是马氏体组织(如图 4(c)),这与文献 [11] 结果相同,即此类钢很难发生贝氏体转变。

利用金相法可测定并获得不同等温温度下转变量,与对应的等温时间组成一组数据,如表 1 所示。

表 1 X12CMoWVNbN10-1-1 钢不同等温温度下的转变量与时间的测试值

Table 1 The transformed volume fraction (f) and corresponding holding time (t) for X12CrMoWVNbN10-1-1 steel isothermally treated at different temperatures

Isothermal temperature / °C	670	690	705	720	740
f_1 / %	7	1	5	1	1
t_1 / h	43	18	24	21	35
f_2 / %	30	15	50	60	10
t_2 / h	65	30	48	51	58
f_3 / %	85	95	95	98	50
t_3 / h	113	87	72	76	79

Hawbolt^[10] 提出 Avrami 方程应该加以修正,在转变量计算中包含孕育期,修正后方程如下:

$$f = 1 - \exp(-b(t - t_s)^n) \quad (2)$$

式中, t_s 为孕育期, n 和 b 为与温度相关参数。

可将表 1 中某一等温温度下的三组转变量时间的实验测试值代入公式 (2), 建立联立方程组。

$$\begin{cases} f_1 = 1 - \exp(-b(t_1 - t_s)^n) \\ f_2 = 1 - \exp(-b(t_2 - t_s)^n) \\ f_3 = 1 - \exp(-b(t_3 - t_s)^n) \end{cases} \quad (3)$$

解此方程组可计算出系数 n 、 b 和相变开始时间 t_s (即相变孕育期)。从而计算出等温过程中任意时刻的转变量, 或者任意转变量所对应的转变时间。为制作 TTT 曲线, 选取转变量分别为 1%、50% 和 99%, 并计算对应转变时间, 五个等温温度下计算结果如表 2 所示。

表 2 Avrami 方程系数, 等温转变量与等温时间的计算结果

Table 2 Calculated results of the Avrami equation coefficients and transformation time for the transformed volume fraction of 1%, 50% and 99%, respectively

Isothermal temperature /	t_1 / h	t_{50} / h	t_{99} / h	t_s / h	n	b
670	27	81	150	12.63	2.7389	7.26×10^{-6}
690	18	48	110	14.86	1.7955	1.291×10^{-3}
705	20	45	90	16.6	1.9943	8.76×10^{-4}
720	25	47	83	21	2.562	6.376×10^{-4}
740	38	80	112	35	5.5514	2.8996×10^{-5}

马氏体转变的膨胀试验结果如图 5。

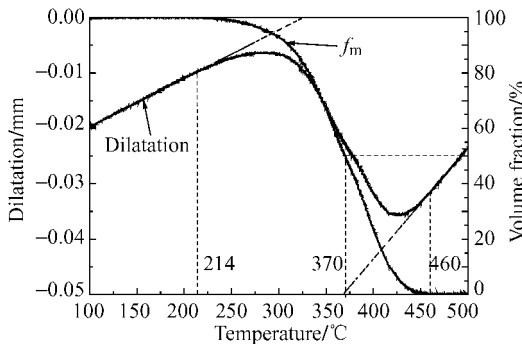


图 5 马氏体转变膨胀曲线和转换得到的马氏体转变量曲线 (奥氏体化条件: 以 30 /h 加热速度加热到 1070 , 保温 12 h)

Fig 5 Dilatation curve of martensitic transformation and the volume fraction evolution curve of martensite for X12CMoWVNbN10-1-1 steel (A: heating with the rate of 30 /h to 1070 and holding for 12 h)

根据切线法确定马氏体转变开始温度 M_s 为 460 , 马氏体转变结束温度 M_f 为 214 。根据杠杆定律可求出马氏体转变量与温度的关系, 从而确定马氏体转变量为 50% 时的温度为 370 。

利用表 2 中数据、30 /h 加热测试获得的 A_{c1} 、 A_{c3} 点, 以及 M_s 、 M_f 点, 绘制得到 X12CMoWVNbN10-1-1 钢的 TTT 曲线 (图 6)。

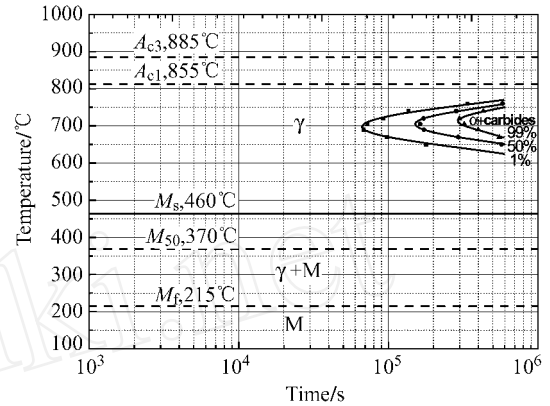


图 6 X12CMoWVNbN10-1-1 钢的 TTT 曲线 (奥氏体化: 30 /h 加热到 1070 保温 12 h)

Fig 6 TTT diagram of X12CMoWVNbN10-1-1 steel (heating with the rate of 30 /h to 1070 and holding for 12 h)

3 结论

1) 基于扩散型相变的 Scheil 叠加法则导出的等温相变动力学与连续相变动力学之间的数学关系:

$$(X, T) = \left[\frac{\partial T(x)}{\partial v} \right]_x$$

可从 CHT 曲线计算得到 HT 曲线。本文得到了 X12CMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢的 HT 曲线;

2) 通过定量金相法测定 30 /h 加热至 1070 保温 12 h 的 X12CMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢在不同温度等温时的转变量和等温时间, 并借助于修正的 Avrami 方程, 以及马氏体相变的膨胀曲线, 成功绘制出符合生产实际情况的 X12CMoWVNbN10-1-1 铁素体耐热钢的 TTT 曲线。

参 考 文 献

- [1] Jacqueline Lecomte-Beckers, Florian Schubert, Philip J Ennis Materials for advanced power engineering 1998, Part I Proceedings of the 6th L iège conference[C]. J ülich Germany: Forschungszentrum J ülich, 1998: 401.
- [2] Maruyama Kouichi, Sawada Kota, Koike Jun-ichi Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J]. ISIJ International, 2001, 41 (6): 641 - 653.
- [3] Fernandes FM B, Denis S, Simon A. Mathematical model coupling phased transformation and temperature evolution during quenching of steels[J]. Materials Science and Technology, 1985, 1 (10): 838 - 844.
- [4] Denis S, Farias D, Simon A. Mathematical model coupling phase transformations and temperature evolutions in steels[J]. ISIJ International, 1992, 32 (3): 316 - 325.
- [5] 顾剑锋. 淬火应力场的模拟的研究与表面换热系数的测算 [D]. 上海:上海交通大学, 1998: 120.
- [6] Farjas J, Roura P. Modification of the kolmogorov-johnson-mehl-avrami rate equation for non-isothermal experiments and its analytical solution[J]. Acta Materialia, 2006, 54 (20): 5573 - 5579.
- [7] Tszeng T C, Shi G A global optimization technique to identify overall transformation kinetics using dilatometry data-applications to austenitization of steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2004, 380 (1): 123 - 136.
- [8] Ruitenber G, Woldt E, Petford-long A K Comparing the johnson-mehl-kolmogorov equations for isothermal and linear heating conditions[J]. Thermo Chimica Acta, 2001, 378 (1 - 2): 97 - 105.
- [9] Rios P R. Relationship between non-isothermal transformation curves and isothermal and non-isothermal kinetics[J]. Acta Materialia, 2005, 53 (18): 4893 - 4901.
- [10] Hawbolt E B, Chau B, Brinacombe J K Kinetics of austenite-ferrite and austenite-pearlite transformation in a 1025 carbon steel[J]. Metallurgical Transactions A, 1985, 16 (4): 565 - 577.
- [11] Tsai M C, Chiou C S, Du J S, et al Phase transformation in A ISI410 stainless steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 332: 1 - 10.
- [12] 宋冬利. 大型塑料模具钢模块淬火工艺的虚拟生产 [D]. 上海:上海交通大学, 2004: 107.

2010年全国模具失效分析与改性技术研讨会征文通知

由中国机械工程学会失效分析分会主办,全国模具失效分析专业委员会承办的 2010年全国模具失效分析与改性技术研讨会于 2010年 8月举行,会议特邀我国模具行业失效分析和改性技术知名专家作专题报告。现在全国范围征集会议论文。

1 征文范围: 1)失效分析技术和方法,模具质量管理等; 2)模具失效案例分析(冷作模具,热作模具,压铸模具,挤压模具和塑料模具等); 3)新型模具材料和工艺应用; 4)模具材料表面改性新技术,提高模具寿命的经验等。5)模具制造中的失效问题与信息发布等。

2 征文要求: 应征论文未公开发表,每篇约 5000字,并注明全国模具失效研讨会会议论文,联系人姓名、单位、通讯地址、邮政编码、电话和电子信箱等;论文截稿日期 2010年 6月 30日。论文经审查后出版会议文集,并推荐优秀论文到全国有关优秀期刊发表。

热忱欢迎国内外模具企业参加会议,并提供样本展示和信息发布活动的平台(样本宣传和信息发布事宜另议)。

3 联系方式 (1)陈再良,吕东显,北京市海淀区学清路 18号北京机电研究所,100083,电子信箱: zl chen@163.com,电话(传真): 010 - 62914115; (2)孙维连教授 河北农业大学机电工程学院,保定 071001,电子信箱: bd999@eyou.com;电话: 0312 - 7521580; (3)魏兴钊教授 华南理工大学机械工程学院,广州, 510640,电子信箱: mexzwei@scut.edu.cn,电话(传真): 020 - 87111312

(中国机械工程学会失效分析分会秘书处)