

形变热处理对 T91 钢组织和性能的影响 *

宁保群^{1,2} 刘永长¹ 徐荣雷¹ 杨留栓³

1. 天津大学材料科学与工程学院 天津 300072
2. 天津理工大学材料科学与工程学院 天津 300191
3. 平顶山工学院材料科学与工程系 平顶山 467001

摘要 用热模拟机模拟 T91 铁素体耐热钢的形变热处理工艺, 在 T91 钢的奥氏体未再结晶区 (650–850 °C) 对其进行不同程度的变形, 研究了直接淬火对 T91 钢的组织形成和力学性能的影响. 结果表明: 与传统热处理相比, 形变热处理不仅使 T91 钢的组织明显细化, 而且生成更多的 MX 型纳米级碳氮化物颗粒. 通过拉伸实验表明: 形变热处理工艺可以明显提高 T91 钢的强度, 进而达到提高其使用温度的目的.

关键词 金属材料, 形变热处理, 铁素体耐热钢, 纳米级碳氮化物, 强度

分类号 TG142

文章编号 1005-3093(2008)02-0191-06

Effects of thermomechanical treatment on microstructure and mechanical properties of T91 steel

NING Baoqun^{1,2} LIU Yongchang^{1**} XU Ronglei¹ YANG Liushuan³

1. College of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072

2. School of Materials Science and Engineering, Tianjin University of Technology, Tianjin 300191

3. Department of Materials Science and Engineering, Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan 467001

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50401003, Natural Science Foundation of Tianjin City No.07JCZDJC01200.

Manuscript received July 11, 2007; in revised form October 19, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel: (022)87401873, E-mail:ycliu@tju.edu.cn

ABSTRACT The thermomechanical treatment processing was simulated by thermomechanical simulation instrument for the T91 ferritic heat-resistant steel. The effects of immediate quenching after different degrees of deformation in 650–850 °C, locating in the austenite non-recrystallization region, on the microstructural formation and mechanical properties of T91 steel were studied. Optical microscopical and TEM observations showed that the adopted thermomechanical treatment could not only refine structure but also form more nano-sized MX carbonitride precipitates, as compared to the specimen after conventional normalizing and tempering treatment. Tensile tests showed that the thermomechanical treatment could effectively increase the strength of T91 steel which increases service temperature.

KEY WORDS metallic materials, thermomechanical treatment, ferritic heat resistant steel, nano-sized carbonitride, strength

T91 钢是高 Cr 铁素体耐热钢的代表钢种, 具有优异的高温持久性能、抗蠕变性能、良好的导热性、低的热膨胀系数和较低的生产成本, 得到广泛的应用, 但是其最高使用温度为 590 °C^[1–5]. 为解决日

益突出的能源短缺和环境污染问题, 世界各国火力发电机组参数正向超临界参数及以上发展, 以使锅炉管热交换效率提高 6%–7%. 这就要求锅炉管用钢的最高使用温度必须达到 600 °C. 而 T91 钢受高温强度的限制, 不能在更高的温度下服役^[6,7]. 日本在 T91 中加入 1.00%–2.50% 的 W, 形成以 W 为主的 W–Mo 复合固溶强化, 使钢的高温强度高于 T91, 最高使用温度达 610 °C. 但是钨的添加对钢抗水蒸气氧化性能有不良影响. 而且钨与铁在高温下形成的 Laves 脆性相 Fe₂W, 使钢的焊接性能的恶化^[8–12]. 在工艺方

* 国家自然科学基金 50401003、全国优秀博士论文作者专项基金 200335, 天津市自然科学基金 07JCZDJC01200 和河南省国际合作项目 0546620015 资助项目.

2007 年 7 月 11 日收到初稿; 2007 年 10 月 19 日收到修改稿.

本文联系人: 刘永长, 教授

面人们通过生成细小的氧化物颗粒来实现弥散沉淀强化的 ODS 钢 (oxide dispersion strengthened steels), 有效地提高了铁素体耐热钢的高温强度和耐热温度, 但细小氧化物颗粒的生成需要昂贵的合金和复杂的生产技术^[4,7,13,14]. 与传统的再加热淬火所得的马氏体相比, 在奥氏体未再结晶区加工后淬火所得到的马氏体其强度更高, 而塑韧性并没有明显降低^[15-17]. 本文在 T91 钢高温强化机理分析的基础上, 研究形变热处理对 T91 钢最终组织与性能的影响.

1 实验方法

实验用 T91 钢的名义化学成分 (质量百分数, %) 为 Fe-0.09C-0.35Si-0.45Mn-9Cr-0.9Mo-0.2V-0.08Nb-0.05N. T91 钢的传统热处理工艺为 1060 °C 淬火 +760 °C 回火, 淬火组织为板条马氏体, 回火后为回火马氏体组织.

T91 钢的形变热处理在 Gleeble1500 热模拟试验机上完成. 先进行高温奥氏体化, 并使沉淀物溶解, 合金元素固溶; 钢的奥氏体再结晶温度为 900 °C^[18], 将钢冷却到奥氏体未再结晶区 (600-850 °C) 进行变形; 形变后 (可以在形变温度保温一段时间) 直接淬火, 使形变奥氏体转变为马氏体. 其工艺参数为: 以 3 °C/s 的升温速度加热至 1250 °C, 保温 10 min 后以 5 °C/s 的冷速分别冷却到奥氏体未再结晶区温度 850、750 和 650 °C, 均热 30 s 后进行压下量为 0、15%、30%、50% 和 70% 的形变, 随后以 3 °C/s 冷却到室温. 对形变为 0 的试样进行传统热处理.

为了研究形变热处理工艺对 T91 钢室温性能的影响, 对用传统热处理方法 (Traditional Heat Treatment, THT) 制备的 T91 钢和在 850 °C、750 °C 和 650 °C 变形量分别为 15%、20% 和 30% 的形变热处理 (Thermal Mechanical Treatment, TMT) 后的 T91 钢进行拉伸实验.

在 WDW-100 微机控制电子式万能试验机上进行强度测试. 用 C-35AOLYMPUS 光学显微镜进行金相观察, 用 TecnaiG2F20 型场发射透射式电子显微镜进行高分辨的组织分析.

2 结果与讨论

对 T91 钢进行传统热处理, 得到的回火马氏体组织由马氏体板条和析出的碳氮化物组成^[7,19,20]. 具体形貌为原奥氏体晶粒被分割成几个马氏体胞, 马氏体胞由近似平行的马氏体束组成, 马氏体束内分布着平行排列的马氏体板条. 析出的沉淀物主要由位于板条界和原奥氏体晶界呈短棒状的大尺寸的 $M_{23}C_6$ (M 主要是 Cr) 型碳化物颗粒与弥散分布于板条基体呈粒状的细小的 MX 型 Nb/V 碳氮化物颗粒组成^[7,20]. 这种较细的马氏体板条的细晶强化和析出

的碳氮化物的沉淀强化赋予了 T91 钢较好的高温性能, 尤其是沉淀强化使 T91 钢实现了铁素体耐热钢发展史上高温性能的一次飞跃, 但在沉淀颗粒中 $M_{23}C_6$ 型在高温下很快就粗化溶解, 所以对提高耐热钢的高温强度作用不大. 而细小弥散的 MX 在高温下能较长时间保持组织稳定性, 且在提高材料强度的同时, 起到了钉扎位错、阻碍位错运动的作用, 从而进一步提高耐热钢的高温性能, 是 T91 钢高温强度的重要保障. 但最佳的强化效果与 MX 的成分含量、弥散度和粒子尺寸有关. 而以往传统的处理方法只能使 T91 中马氏体板条细化到一定程度, 尤其是在沉淀物中形成较多的 $M_{23}C_6$ 型颗粒, 而 MX 型碳氮化物颗粒数量相对要少, 尺寸偏大, 分布不均匀^[7,8,19,20]. 因此, 改变传统的成型过程与机理生成更加均匀细化的马氏体板条和尽可能多的细小弥散分布的 MX 型颗粒, 是提高 T91 钢耐热温度的有效之举.

图 1 给出了传统热处理, 750 °C 下变形为 15%、30%、50%、70%, 850 °C 下变形为 50% 和 650 °C 下变形为 50% 的形变热处理后的 T91 钢的显微组织. 虽都是板条马氏体组织, 但其形貌差别较大, 形变热处理后的马氏体板条比传统热处理的更加均匀细化. 传统热处理后的组织中平行排列的马氏体板条组成马氏体束, 每个马氏体束之间以大角度晶界分开, 板条尺寸大小不一, 差别较大 (图 1a); 在相同的变形温度下形变热处理后的马氏体板条随压下量的增加逐渐趋于均匀细化, 马氏体束的宽度逐渐减小, 马氏体板条变得均匀细小 (图 1b-e); 在相同的变形量下, 随着变形温度的降低, 马氏体板条有微弱的细化趋势, 总体上差别不大 (图 1f, d, g).

形变热处理后马氏体板条均匀细化, 因为马氏体形核是一种不均匀形核过程, 晶核是在与母相中存在的缺陷有关的位置形成的^[21]. 通过对亚稳态奥氏体的未再结晶区进行形变, 一方面使奥氏体晶粒破碎, 有效增加形变奥氏体的晶界、形变带和位错等晶体缺陷^[6,21], 从而为马氏体提供了更多的形核位置, 并且这些缺陷又能阻止马氏体的长大. 另一方面, 由于 T91 中含有大量的合金元素, 而低温轧制足以产生应变诱导碳氮化物的析出并使碳氮化物呈弥散状分布, 对马氏体板条长大也产生阻碍作用, 使晶粒得到进一步细化.

图 2a-2d 分别显示了传统热处理和 850 °C 下变形量为 50%、750 °C 变形量为 30%、50% 的形变热处理后的 T91 钢中析出的沉淀物情况. 在传统热处理的 T91 钢中存在许多短棒状析出物, 大小在 100-200 nm 之间 (图 2a), 箭头①处析出物的能谱分析结果 (图 2e) 表明, 这些析出物为 $M_{23}C_6$ 型, 其中 M 主要为 Cr; 箭头②所指的析出物呈不规则的颗粒状, 尺

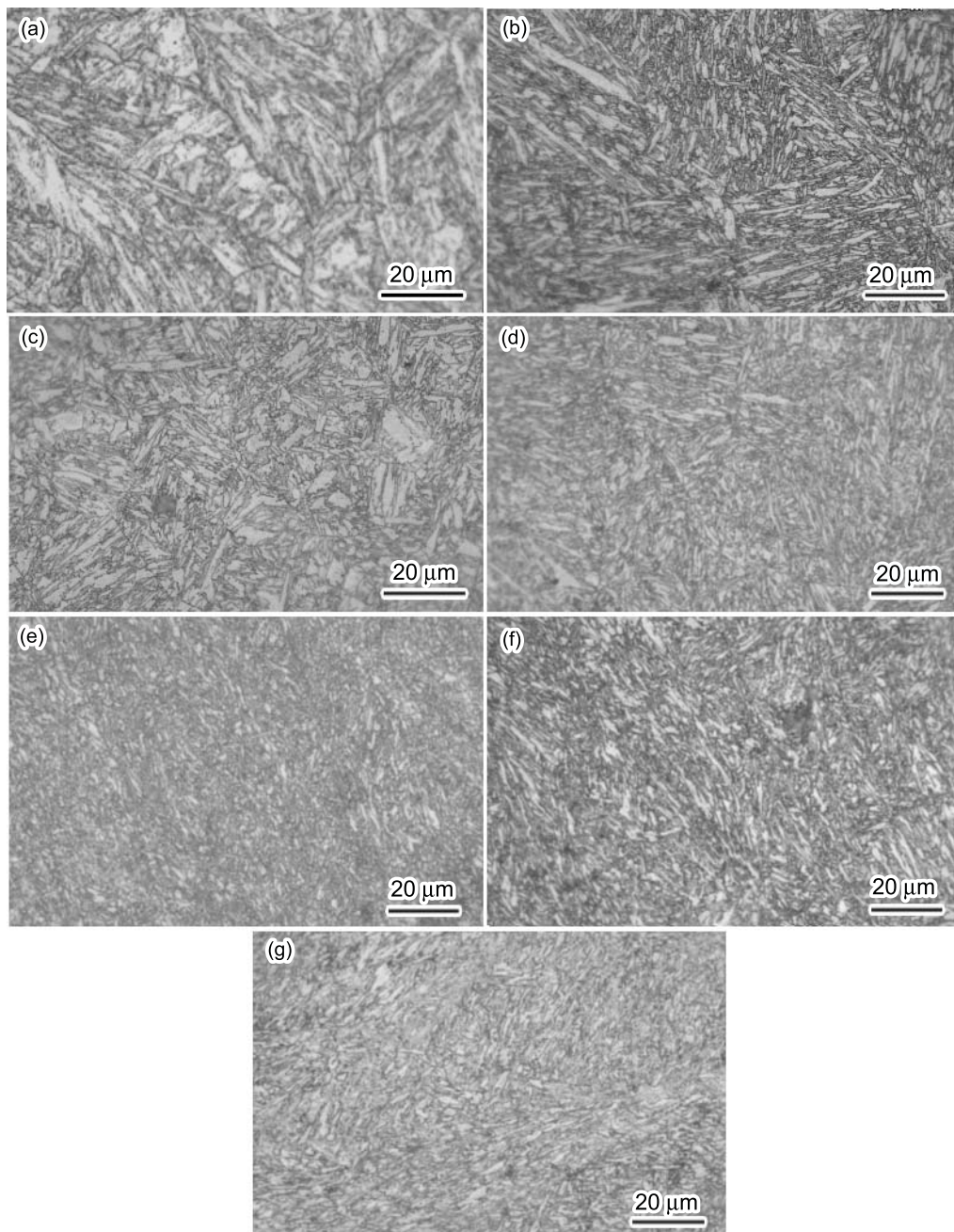


图 1 T91 钢的显微组织

Fig.1 Microstructures of T91 steel after (a) traditional heat treatment, (b) thermal mechanical treatment, 750 °C, deformation 15%, (c) thermal mechanical treatment, 750 °C, deformation 30%, (d) thermal mechanical treatment, 750 °C, deformation 50%, (e) thermal mechanical treatment, 750 °C, deformation 70%, (f) thermal mechanical treatment, 850 °C, deformation 50%, (g) thermal mechanical treatment, 650 °C, deformation 50%.

寸在 50–80 nm 左右, 数量稀少, 根据电子能谱 (图 2f) 可以判断该析出物的为 (Nb, V)(C, N) 碳氮化物颗粒. 形变热处理后的析出物都为颗粒状, 尺寸在 7–10 nm 左右, 大量分布在板条基体的位错线上 (图 2b, c, d). 从每张图右下方任一颗粒的放大图可以看出, 颗粒呈球状, 因为析出物与基体之间界面能的作用比

较显著, 为减少表面积呈球形析出, 这种形态和析出位置正是应变诱导析出物的基本特征. 图 2g、h、i 分别为 b、c、d 中析出物的能谱 (h 中的 Cu 峰来自铜网), 据此可判定其为 MX 型 Nb/V 碳氮化物颗粒. 传统的热处理方法使 T91 中形成的 $M_{23}C_6$ 型碳化物较多, MX 型碳氮化物形成的数量相对要少, 颗粒

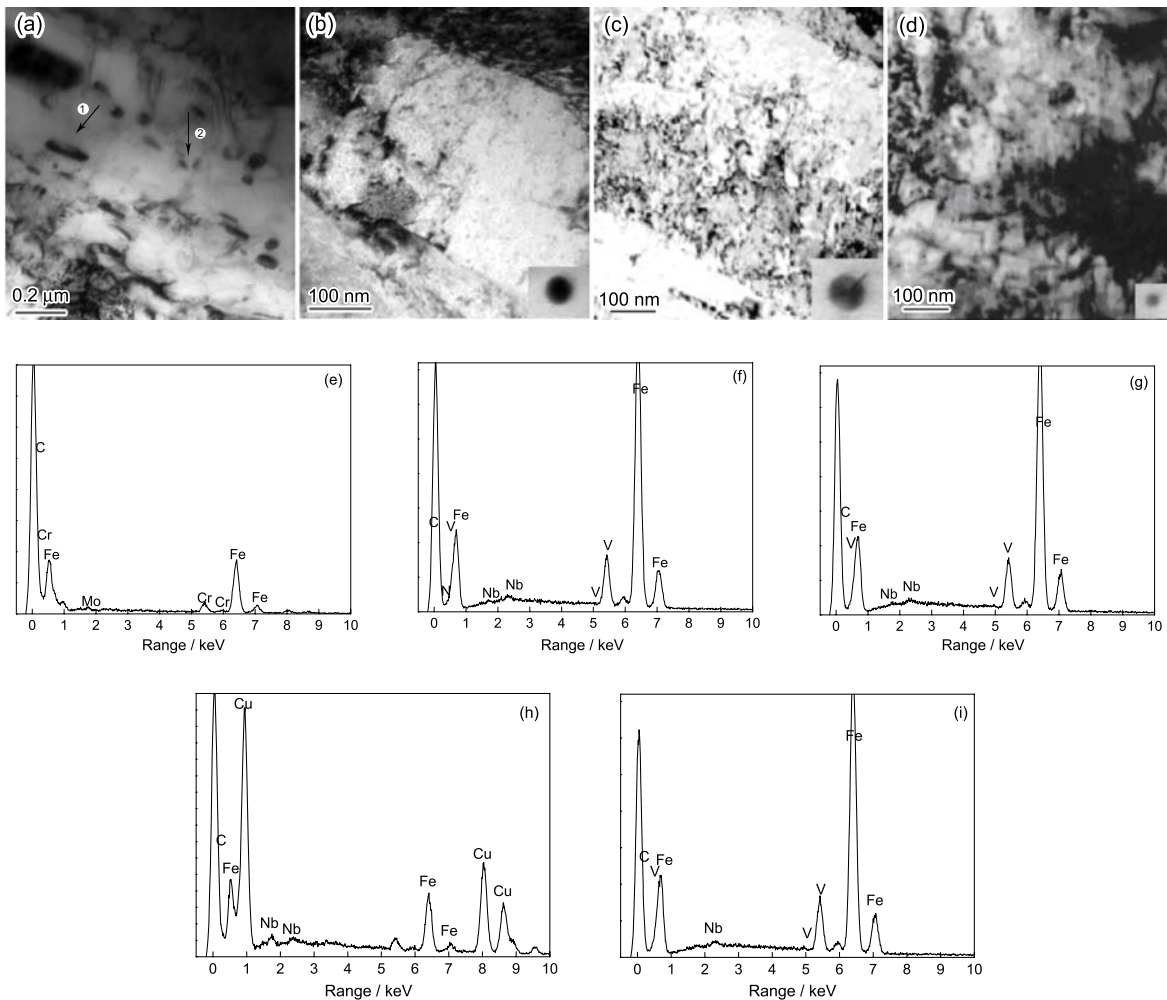


图 2 T91 钢中的不同碳氮化物形态

Fig.2 Morphologies of carbonitride precipitates in the investigated T91 steel after (a) traditional heat treatment, (b) thermalmechanical treatment, 850 °C, deformation 50%, (c) thermalmechanical treatment, 750 °C, deformation 30%, (d) thermalmechanical treatment, 750 °C, deformation 50%, (e) EDS analysis results of the precipitate indicated by arrow ① of (a), (f) EDS analysis results of the precipitate indicated by arrow ② of (a), (g) EDS analysis results of the precipitate of (b), (h) EDS analysis results of the precipitate of (c), (i) EDS analysis results of the precipitate of (d).

尺寸偏大而且分布不均匀;形变热处理后析出的大部分为 MX 型碳氮化物颗粒,与传统热处理相比,其数量明显增多,而且颗粒更加细小,分布更加均匀.其原因是,形变热处理在板条基体产生了大量位错(图 3).一方面这些高密度位错为 MX 型碳化物提供了大量的形核点,另一方面溶质原子沿位错管道扩散的速率明显大于其他方向的扩散速率, Nb、V 等原子也容易偏聚在这些缺陷处,即加速了碳氮化物形成元素的置换扩散,在压应力作用下还使碳、氮在奥氏体中的溶解度显著下降,即低温轧制使碳氮化物应变诱导析出;而碳氮化物在位错上沉淀对位错产生强烈的钉扎作用,以至在进一步形变时使位错迅速增殖^[21],从而又提供了更多的沉淀部位.如此反复作用,强烈促

使碳氮化物的在基体位错中的析出,从而在奥氏体中析出大量细小的 MX 型 Nb/V 碳氮化物颗粒,形变奥氏体淬火后这些碳氮化物便分布在马氏体的基体中.

性能测试是校验材料组织的最好方法,而高温强度是表征耐热钢性能的重要指标.以往研究发现,材料的高温强度与室温强度之间存在很好的对应关系,因此工艺研究阶段以室温性能的测定较为方便,有很多研究即以此进行^[7,22].本研究也采用室温强度作为评价指标.利用拉伸实验来衡量形变热处理工艺对 T91 钢室温性能的影响.取传统热处理方法(Traditional Heat Treatment,用 THT 表示)生产的 T91 钢与 850 °C、750 °C 和 650 °C 下变形分别为

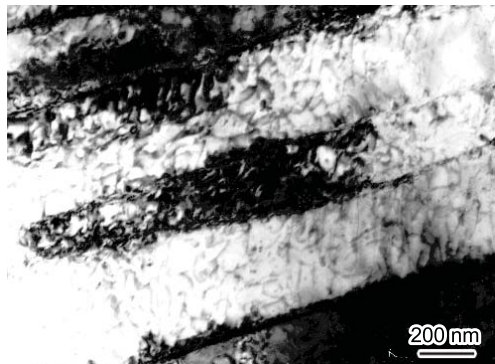


图3 T91 钢经形变热处理生成的高密度位错 (750 °C、变形量 50%)

Fig.3 High density dislocations generated in the microstructure of the T91 steel by thermal-mechanical treatment (750 °C, deformation 50%).

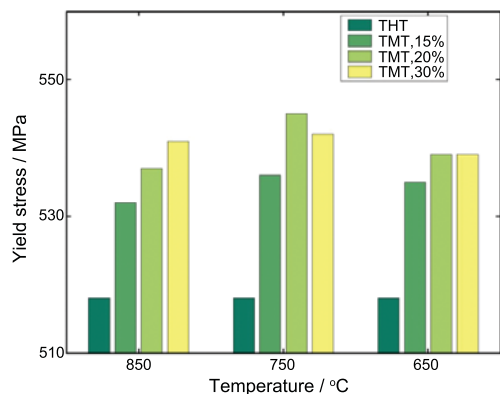


图4 不同实验条件下的 T91 钢的屈服强度

Fig.4 Yield strength (MPa) of the investigated T91 steel at various experiment conditions

15%、20% 和 30% 的形变热处理 (Thermal Mechanical Treatment, 用 TMT 表示) 后的 T91 钢进行测试. 图 4 为不同处理条件下的 T91 钢的屈服强度值. 从图中明显可见形变热处理工艺通过优化 T91 钢的组织可明显提高其强度值. 而且形变热处理工艺是对 T91 钢从工艺上进行组织优化, 其他的优良性能不会象 T92、T911 等钢因添加合金元素而受到影响, 所以形变热处理可以有效地提高 T91 钢的综合性能.

3 结 论

与传统的热处理方法相比, 形变热处理工艺使 T91 钢的显微组织发生显著的均匀细化, 在马氏体板条基体中产生的大量位错为 MX 型碳氮化物颗粒的析出提供更多的形核位置, 生成更多、更细小的弥散分布的 MX 型碳氮化物, 使 T91 钢的高温强度和最

高使用温度明显提高.

参 考 文 献

- M.Yoshizawa, M.Igarashi, Long-term creep deformation characteristics of advanced ferritic steels for USC power plants, *Inter. J. Pressure Vessels & Piping*, **84**(1-2), 37(2007)
- J.M.Beér, High efficiency electric power generation: The environmental role, *Progress in Energy and Combustion Science*, **33**(2), 107(2007)
- G.Gupta, Z.Jiao, A.N.Ham, Microstructural evolution of proton irradiated T91, *J. Nuclear Mater.*, **351**(1-3), 162(2006)
- S.Ohtsuka, S.Ukai, M.Fujiwara, Nano-mesoscopic structural control in 9Cr-ODS ferritic/martensitic steels, *J. Nuclear Mater.*, **351**(1-3), 241(2006)
- Y.Yi, B.Lee, S.Kim, Corrosion and corrosion fatigue behaviors of 9Cr steel in a supercritical water condition, *Mater. Sci. Eng. A*, **429**(1), 161(2006)
- M.Taneike, F.Abe, Creep-strengthening of steel at high temperatures using nano-sized carbonitride dispersions, *Nature*, **424**(17), 294(2003)
- R.L.Klueh, N.Hashimoto, P.J.Maziasz, Development of new nano-particle-strengthened martensitic steels, *Scripta Mater.*, **53**(3), 275(2005)
- Y.Chen, K.Sridharan, T.Allen, Corrosion behavior of ferritic-martensitic steel T91 in supercritical water, *Corrosion Science*, **48**(9), 2843(2006)
- J.Oñoro, Weld metal microstructure analysis of 9-12% Cr steels, *Inter. J. Pressure Vessels & Piping*, **83**(7), 540(2006)
- P.Ampornrat, G.S.Was, Oxidation of ferritic-martensitic alloys T91, HCM12A and HT-9 in supercritical water, *J. Nuclear Mater.*, **371**(1-3), 1(2007)
- Y.Yi, B.Lee, S.Kim, J.Jang, Corrosion and corrosion fatigue behaviors of 9Cr steel in a supercritical water condition, *Mater. Sci. Eng., A*, **429**(1-2), 161(2006)
- Y.Chen, K.Sridharan, S.Ukai, T.R.Allen, Oxidation of 9Cr oxide dispersion strengthened steel exposed in supercritical water, *J. Nuclear Mater.*, **371**(1-3), 118(2007)
- S.Ohtsuka, S.Ukai, H.Sakasegawa, M.Fujiwara, T.Kaito, T.Narita, Nano-mesoscopic structural characterization of 9Cr-ODS martensitic steel for improving creep strength, *J. Nuclear Mater.*, **367**(1), 160(2007)
- H.Sakasegawa, S.Ohtsuka, S.Ukai, H.Tanigawa, M.Fujiwara, H.Ogiwara, A.Kohyama, Particle size effects in mechanically alloyed 9Cr ODS steel powder, *J. Nuclear Mater.*, **367**(1), 185(2007)
- A.A.Barani, F.Li, P.Romano, D.Ponge, D.Raabe, Design of high-strength steels by microalloying and thermomechanical treatment, *Mater. Sci. Eng.*, **463**(1-2), 138(2007)
- H.K.D.H.Bhadashia, S.R.Honeycombe, *Thermomechanical Treatment of Steels, Steels* (Third edition), 209(2006)
- S.N.Prasad and D.S.Sarma, Influence of thermomechanical treatment on microstructure and mechanical properties of Nb bearing weather resistant steel, *Mater. Sci. Eng. A*, **408**(1-2), 53(2005)

- 18 ZHU Fuxian, LIU Chuan, WANG Ping, Research on law of deformation of 9Cr-1Mo-V-Nb steel under high-temperature, *Steel Pipe*, **28**(2), 8(1999)
(朱伏先, 刘川, 王平, 9Cr-1Mo-V-Nb 钢高温变形规律的研究, *钢管*, **28**(2), 8(1999))
- 19 M.Mackenzie, A.J.Craven, C.L.Collins, Nanoanalysis of very fine VN precipitates in steel. *Scripta Mater.*, **54**(1), 1(2006)
- 20 F.Abe, M.Taneike, K.Sawada, Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **8**(1-2), 3(2007)
- 21 XU Zuyao, *Martensitic Phase Transformation & Martensite* (Beijing, Scientific Press, 1999) p.430
(徐祖耀, 马氏体相变与马氏体 (北京, 科学出版社, 1999) p.430)
- 22 R.L.Klueh, N.Hashimoto, P.J.Maziasz, New nanoparticle-strengthened ferritic/martensitic steels by conventional thermo-mechanical treatment, *J. Nuclear Mater.*, **367**(1), 48(2007)