DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.08.018

长期时效对铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体 耐热钢组织的影响

逮红果^{1,2},殷凤仕¹,马中钢²,王 雷²,李化坤²,王光华²,李道乾²
 (1.山东理工大学机械工程学院,山东淄博 255049;2.山东瑞泰新材料科技有限公司,山东沂源 256100)

摘 要:采用扫描电镜、透射电镜和金相显微镜研究了 580 °C 长期时效对 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢显微 组织的影响。研究结果表明:在1050 °C×1h 空冷淬火 +580 °C×2h 空冷回火后,存在纳米尺寸的 M_6 C 型碳化物弥散分 布在回火马氏体板条上;580 °C 长期时效处理 1000 h,原奥氏体晶界和马氏体板条界上析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物, δ -铁素体 中析出 $M_{23}C_6$ 型碳化物和 Laves 相。

关键词:长期时效;纳米析出相;马氏体耐热钢;Laves 相

中图分类号: TG156.1; TG113 文献标识码:A

文章编号:1000-8365(2019)08-0831-04

Effect of Long-time Aging on Microstructure of ZG1Cr11Ni2WMoV Martensitic Heat Resistant Casting-steel

LU Hongguo^{1,2}, YIN Fengshi¹, MA Zhonggang², WANG Lei², LI Huakun², WANG Guanghua², LI Daoqian² (1.School of Mechanical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China; 2. Shandong Ruitai New Material Technology Co., Ltd., Yiyuan 256100, China)

Abstract: The effects of long-time aging at 580 °C on the microstructure of ZG1Cr11Ni2WMoV martensitic heat resistant casting-steel were studied by SEM equipped with energy dispersive spectrum analysis, TEM and optical microscope. The results show that after 1 050 °C for 1 h air cooling quenching and 580 °C for 2 h air cooling and tempering, the nano-sized M6C carbides are dispersedly distributed on the tempered martensite laths. During long-term aging treatment at 580 °C for 1 000 hrs, the $M_{23}C_6$ carbides was precipitated from the grain boundary of austenite and martensite, while the $M_{23}C_6$ carbides are precipitated from δ -ferrite.

Key words: long-time aging; nano-sized precipitate; martensitic heat resistant steel; laves phase

9%~12%Cr 型马氏体耐热钢具有低膨胀系数、 低热疲劳敏感性以及较好的抗氧化性、长期抗蠕 变断裂性能和抗辐射膨胀等优点,广泛应用于航 空、航天、核电及超超临界燃煤发电机组领域^[1]。9% ~12%Cr 变形马氏体耐热钢经热处理后,显微组织 主要为板条状回火马氏体及其在板条内分布的纳 米尺寸 MX 相和板条界上的 M₂₃C₆ 型碳化物组成, 长期时效过程中,存在粗大颗粒状 Laves 相沿原奥 氏体晶界和马氏体板条界析出,而 Laves 相的析出 会消耗马氏体板条内的纳米尺寸 MX-型强化相,从

电话:13605331243, E-mail: fsyin@sdut.edu.cn

而引起材料抗蠕变能力的降低^[2]。Laves 相对变形马 氏体耐热钢的硬度和强度影响较大。石如星、焦占坡 和郝曼曼 ^[35] 等研究了 600 ℃以上时效处理对变形 P92 耐热钢中显微组织及 Laves 相对强度和硬度影 响。目前,有关时效处理对铸造 9%~12%Cr 型马氏 体耐热钢中的显微组织影响研究相对较少。赵成 志^[6]等研究了 ZG1Cr10MoWVNbN 耐热钢在 600 ℃ 长期时效对碳化物和力学性能的影响。周平四等研 究了 ZG12Cr9MoCoNiVNbNB 铁素体耐热钢在 700 ℃高温时效处理对碳化物类型及分布的影响。 本文研究铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢经 标准热处理后发现,存在棒状的 M₆C 型碳化物弥散 分布在回火马氏体板条上且δ-铁素体对冲击功影 响较大^{18]}。而铸造耐热钢浇注成铸件后需要长期服 役,为此,为了进一步探究铸件在长期服役下对耐热 钢中 $M_{\alpha}C$ 型碳化物和 δ -铁素体的影响本文通过对 铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢进行 580 ℃ 长期时效处理,探究对显微组织的影响。希望对以后

收稿日期:2019-04-17

基金项目:淄博市校城融合发展计划(2017ZBXC082)

作者简介: 逯红果(1988-),山东菏泽人,硕士,助理工程师.研究 方向:金属材料的组织和性能研究.电话:17560312304, E-mail:luhongguo12345@163.com

通讯作者:殷凤仕(1967-),山东莒县人,博士,教授.研究方向: 高温金属材料的组织和性能研究.

对此牌号耐热钢有所了解和帮助。

1 试验材料及方法

采用 200 kg 真空感应炉熔炼铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV马氏体耐热钢母合金锭,在20kg 真空熔炼重熔母合金锭浇铸成试棒,其化学成分见 表 1。试验钢热处理方式为1050 $C \times 1$ h 空冷淬火 +580 $C \times 2$ h 空冷回火,然后进行300 h 和1000 h 时效处理。采用金相显微镜和带能谱分析 FEI 扫描 电子显微镜和透射电子显微镜观察显微组织和马 氏体板条内的纳米析出相。侵蚀剂为4g苦味酸 +5 mL 盐酸 +100 mL 酒精。

表1 试验钢化学成分 w(%) Tab.1 Chemical composition of the testing steels

С	Cr	Ni	Si	Mn	W	Mo	V	S	Р	Ν
0.14	11.05	2.25	0.27	0.55	0.90	0.97	0.29	0.01	0.01	0.008

2 试验结果及讨论

2.1 显微组织

试验钢经 1 050 °C×1 h 空冷淬火 +580 °C×2 h 空冷回火后,图 1 为显微组织,图 2 为碳复型透射照 片。由图 1 看出,显微组织主要为板条状回火马氏体 和椭圆状 δ -铁素体,且椭圆状 δ -铁素体内无析出 相析出,板条状回火马氏体上存在细小析出相(见图 1 b)。由图 2 看出,板条状回火马氏体上分布着纳米 尺寸棒状和黑色针状(图 2a 箭头指出)两种析出 相,由衍射光斑分析可知,两种析出相均为 M_{δ} C 型 碳化物。

图 3 和图 4 为试验钢 580 ℃时效处理 300 h 和 1 000 h 后显微组织照片。由图 3 中光学显微镜照片 可以看出,随着时效时间的增加,椭圆状 δ-铁素体 内析出相增多。由图 4 可知,存在析出相沿原奥氏体









(b)图a中纳米析出物的高分辨像及其FFT图

图 2 试验钢经热处理 1 050 ℃×1 h, AC+550 ℃×2 h, AC 碳复型形貌 Fig.2 TEM images of carbon film replica for the tested steel after heat treatment at 1 050 ℃ for 1 h, AC and 580 ℃ for 2 h and AC



(a) 时效处理300 h
 (b) 时效处理1000 h
 图 3 试验钢 580 ℃时效处理组织
 Fig.3 Aging microstructure of the testing steel at 580 ℃



(c)图a背散射形貌
 (d)图b背散射形貌
 图 4 试验钢 580 ℃时效处理组织
 Fig.4 Aging microstructure of the testing steel at 580 ℃

晶界和回火马氏体板条界分布,由图 4(c)、(d)背散 射图片可知,沿原奥氏体晶界和马氏体板条界分布 的析出相相同。

图 5 为试验钢在 580 ℃长期时效处理 1 000 h 后碳复型透射照片,由图可知,*δ*-铁素体内存在析出 相。由图 5(c)看出,椭圆状 *δ*-铁素体内析出相形状 主要黑色棒状和圆球状,由傅里叶转换衍射光斑看 出,黑色棒状析出相为 Laves 相,圆球状析出相为 M₂₃C₆型碳化物。

2.2 讨论

试验钢经1050 ℃×1h 空冷淬火 +580 ℃×2h



(a)δ-铁素体碳复型透射照片



空冷回火后,显微组织主要为 M_6C 碳化物弥散分布 在回火马氏体板条内+椭圆状的 δ -铁素体。随着长 期时效处理,回火马氏体板条更加细化,椭圆状的 δ -铁素体内析出 Laves 相和 $M_{23}C_6$ 型碳化物,链状 析出相沿马氏体板条界和原奥氏体晶界,由周平和 刘显昌等^[7,9]研究表明沿原奥氏体晶界和马氏体板条 界分布的析出相为 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

试验钢在淬火后 580 ℃×2 h 空冷回火处理,由 于 W 和 Mo 元素含量较高且回火温度较低,原子间 的扩散能力较弱,有利于形成 M₆C 碳化物而不是 MX 型碳氮化物^[10],而时效处理 1 000 h 后,马氏体



(b)高倍δ-铁素体碳复型透射照片



(c)M₂₃C₆型碳化物 (d)Laves相 图 5 试验钢 580 ℃时效处理 1 000 h 后碳复型 TEM 形貌 Fig.5 TEM images of carbon film replica for the testing steel aging at 580 ℃ for 1 000 h

板条界和原奥氏体晶界处存在链状 $M_{23}C_6$ 型碳化物, δ -铁素体中析出圆球状的 $M_{23}C_6$ 型碳化物和黑 色棒状的 Laves 相。于君燕和焦占坡等^[3-5,11]研究表 明:Laves 相常在原奥氏体晶界和回火马氏体板条 界析出长大, 而在本实验中, Laves 相在 δ --铁素体中 伴随 $M_{23}C_6$ 型碳化物析出。原因在于:第一、 δ -铁素 体中存在利于 Laves 相析出的元素成分,通过对能 谱分析可知, δ --铁素体中富含 W、Mo、V 和 Si 元素, Laves 相形成元素 W 和生长控制元素 Si 在 $M_{23}C_6$ 型碳化物周围析出^[5], 导致 Laves 相在 $M_{23}C_6$ 型碳化 物的周围析出与长大;第二、在 δ -铁素体内由于位 错密度较低导致形核所需能量较少,有利于 Laves 相形核^[3], 刘鸿文等研究表明^[13]耐热钢中存在 δ --铁 素体, Laves 相会优先在其内形核, 而不是原奥氏体 晶界和回火马氏体板条界。

试验钢淬火后 580 ℃回火×2 h, 回火马氏体板 条上的细小析出相为 M_6 C 碳化物^[8],长期时效处理 后主要为 $M_{23}C_6$ 型碳化物,说明在铸造马氏体耐热 钢中 580 ℃温度下,V 元素很难与 C 元素形成 MX 型碳氮化物,而是富集在 δ -铁素体内,参与形成 Laves 相和 $M_{23}C_6$ 型碳化物^[12]。综上可知,铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢在 580 ℃时效处 理中,时效处理时间不同,对显微组织和碳化物类 型影响较大。

3 结论

(1)铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢在
1 050 ℃×1 h 空冷淬火 +580 ℃×2 h 空冷回火后,回
火马氏体板条上主要为 M₆C 碳化物,时效处理
1 000 h,原奥氏体晶界和回火马氏体板条界上主要
为链状的 M₂₃C₆型碳化物。

(2)铸造 ZG1Cr11Ni2WMoV 马氏体耐热钢

580 ℃时效处理 1 000 h,椭圆状的 δ -铁素体内析出物主要为圆球状 $M_{23}C_6$ 型碳化物和黑色棒状的 Laves 相。

参考文献:

- 胡凯,武明雨,李运刚.马氏体不锈钢的研究进展.铸造技术, 2015,36(10):2394-2400.
- [2] Li Jun-ru, Zhang Chao-lei, Liu Ya-zheng. Influence of carbides on the high-tempered martensite embrittlement of martensitic heat-resistant steels [J]. Materials Science & Engineering A, 2016,670: 256-263.
- [3] 石如星,刘正东.P92 钢中 Laves 相强化作用的研究[J]. 机械工程 材料, 2011(29):6-11.
- [4] 焦占坡,高加强,洪杰,等. T92 钢在 649 ℃不同应力蠕变过程中 Laves 相的析出行为及对强度的影响 [J]. 机械工程材料, 2010 (34):5-9.
- [5] 郝曼曼,彭碧草,王起江,等. T92 钢在蠕变过程中 Laves 相的析 出与熟化行为[J]. 机械工程材料, 2011(10):32-36.
- [6] 赵成志,赵义瀚,金天文,等.600 ℃长期时效对 ZG1Cr10MoWV
 NbN耐热钢组织的影响 [J].哈尔滨工程大学学报,2015(36):
 1413-1417.
- [7] 周平,杨雪,孙兰,等.回火温度对ZG12Cr9Mo1CoNiVNbNB耐 热钢组织及性能的影响[J].四川大学学报,2016(48):198-202.
- [8] 逯红果,王壮壮,殷凤仕,等.铸造ZG1Cr11Ni2WMoV马氏体耐 热钢显微组织和力学性能 [J].材料热处理学报,2018(39): 100-106.
- [9] 刘显昌,周丽,薛冰,等. 热处理对铸态 4Cr9Si2 耐热钢显微组织 和性能的影响[J]. 铸造技术,2016,37(9):1842-1846.
- [10] 何燕霖,朱娜琼,吴晓瑜,等. 富 Cr 碳化物析出行为的热力学与 动力计算[J]. 材料热处理学报, 2011(32):134-137.
- [11] 于君燕,殷凤仕,姜学波,等.长期时效对高铬耐热钢显微组织和力学性能的影响[J].热加工工艺,2008,37(18):11-13.
- [12] 刘正东,程世长,包汉生,等. 钒对 T122 铁素体耐热钢组织和性能的影响[J]. 特殊钢,2006(27):7-11.
- [13] 刘鸿国,李志生,熊伟,等. 马氏体耐热钢中 Laves 相的析出行为[J]. 材料热处理学报,2015(36):110-114.



《铸造抗磨产品实用生产技术集》

《铸造抗磨产品实用生产技术集》本书由李德臣教授级高工编著。 共8章: 1、关于锰钢生 产技术; 2、球墨铸铁与蠕墨铸铁生产技术; 3、抗磨产品生产技术; 4、锤头生产技术; 5、消失 模、V法生产技术; 6、典型铸件的生产技术; 7、还原罐生产技术; 8、关于企业管理。全书22万 字。特快专递邮购价: 98元。

邮购咨询: 李巧凤 电话/传真: 029-83222071