

合金元素对 KT5331 叶片钢析出相 及高温持久性能的影响

王洪利^{1,2}

(1.攀钢集团研究院有限公司特钢研究所 四川 攀枝花 617000; 2.海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要: 热力学软件及试验研究合金元素对 KT5331 钢析出相的影响。结果表明: $M_{23}C_6$ 析出温度、析出量由 C 元素决定, 钢中 Cr、Mo 元素含量对 $M_{23}C_6$ 析出温度影响较大。Laves 相析出量由 W 含量决定。根据合金元素对析出相的影响规律, 分析了合金元素对 KT5331 钢高温持久性能的影响。结果表明: 降低 C 含量, Cr、W 元素含量在下限, Mo 元素含量在中上限, 对 KT5331 钢高温持久性能有利。

关键词: KT5331 叶片钢; $M_{23}C_6$; Laves 相; 高温持久性能

中图分类号: TF76 ,TG115 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)03-0118-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Influence of Alloying Elements on the Precipitation Phase and High-temperature Endurance Property of Blade Steel KT5331

Wang Hongli^{1,2}

(1.Special Steel Research Department of Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China;
2.State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application, Anshan 114009, Liaoning, China)

Abstract: The influence of alloying elements on equilibrium precipitation phases of KT5331 were studied by Factsage software and experiment. The results show that the amount of $M_{23}C_6$ carbide is determined by C content in steel. The fluctuation of Cr, Mo content in steel has effect on precipitation temperature of $M_{23}C_6$. The amount of Laves phase is determined by the W content. Based on the influence of alloying elements on the precipitated phase, the influence of alloying elements on the high-temperature endurance property of KT5331 steel was analyzed. The results showed that in order to achieve high temperature durability of KT5331 steel, the C content should be reduced and the Cr and W elements are at the lower level, and the Mo element content is at the middle or upper limit.

Key words: KT5331, $M_{23}C_6$, Laves phase, high-temperature endurance property

0 引言

KT5331 钢(10Cr11Co3W3NiMoVNbNB)属马氏体型耐热钢,主要用于 600℃级及以上超临界机组高温叶片等零部件的制造。该钢高温持久性能技术

要求为: 试验温度 660℃、应力 245 MPa 条件下,断裂时间 ≥ 100 h。该钢原始材料常用调质热处理为 1 100℃ $\times 45$ min 油淬,720℃ $\times 90$ min 空冷,这种热处理为回火马氏体铁素体钢提供了复杂的非平衡微观结构。但是在 600℃高温持久蠕变过程中,这种

收稿日期: 2018-12-03

作者简介: 王洪利(1986—),女,四川三台人,工程师,主要工作方向: 特殊钢组织与性能研究, E-mail: 524114025@qq.com。

非平衡微观结构将随着位错密度的降低, $M_{23}C_6$ 型碳化物的粗化和新的 Laves 相颗粒的析出而发生演变^[1]。析出相的这些演变将对钢的高温持久性能产生很大影响。

目前国内外对 KT5331 钢析出相析出机理的研究较多,但是针对析出相的析出,进行工业生产指导方面的研究很少,尤其缺乏合金元素对析出相析出规律影响的详细研究。

笔者以实际生产 KT5331 钢化学成分为典型成分,用 Factsage 热力学软件计算了元素含量波动对平

衡第二相析出规律影响,通过对不同元素含量试样的高温持久性能及析出相进行对比,分析合金元素对 KT5331 钢高温持久性能的影响及作用机理,为进一步提升高温持久性能奠定试验和理论基础。研究结果可为生产 KT5331 钢时,合金元素的优化控制、热处理工艺及热加工方案的制定提供理论依据。

1 材料与方法

KT5331 钢的元素含量要求范围及试验用钢的元素含量如表 1 所示。

表 1 KT5331 钢合金元素含量范围及试验用钢元素含量
Table 1 The contents of alloy elements in KT5331 steel

编号	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	W	Co	V	Nb	B	N
技术要求	0.08~0.13	0.35~0.65	≤0.10	10.00~12.00	0.30~0.70	0.10~0.40	2.40~3.00	2.50~3.50	0.15~0.25	0.05~0.12	0.01~0.04	0.010~0.035
典型成分	0.11	0.462	0.075	10.33	0.602	0.253	2.70	3.03	0.203	0.10	0.01	0.014
1 号样	0.16	0.52	0.07	10.25	0.66	0.33	2.41	3.19	0.21	0.09	0.01	0.019
2 号样	0.11	0.50	0.09	10.07	0.62	0.23	2.33	3.17	0.21	0.12	0.01	0.019
3 号样	0.11	0.43	0.05	10.00	0.62	0.25	2.25	3.16	0.20	0.11	0.01	0.019

试验所用 KT5331 钢为由电炉冶炼+电渣重熔进行冶炼,然后热锻成 Ø150 mm 圆棒。试样的调质热处理工艺为 1 100 °C×45 min 油淬,720 °C×90 min 空冷;高温持久试验条件为:温度 660 °C,应力 245 MPa。

首先以 KT5331 钢化学成分含量(如表 1 所示),计算 KT5331 钢中主要析出相元素组成及关键合金元素 C、Cr、W、Mo 对析出相的影响。然后对三组试样进行标准调质热处理,进行 660 °C、245 MPa 高温持久试验;再利用光学显微镜、扫描电镜(SEM)对析出相进行形貌观察及成分分析,验证模拟计算结果的准确性。

2 结果与分析

2.1 主要析出相元素组成

析出相的合金元素组成是研究合金元素对析出相影响的重要依据。

表 2 为典型成分的 KT5331 钢主要平衡第二相的元素组成。 $M_{23}C_6$ 主要由 Cr、Fe 元素及少量 Mo、W 元素组成;Laves 相主要由 W、Fe 元素及少量 Cr、Mo 元素组成。

2.2 合金成分对第二相析出的影响

以表 1 所示的典型成分为基础,计算 C、Cr、W、Mo 元素含量波动对 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相的影响。

表 2 KT5331 钢在 720、660 °C 主要析出相元素组成
Table 2 The composition of precipitations at 720 °C and 660 °C in KT5331 steel

析出相	温度/°C	合金元素含量/%			
		Cr	W	Fe	Mo
$M_{23}C_6$	720	57	6	21	10
	660	60	5	17	11
Laves	720	6	61	31	0.6
	660	7	61	31	0.4

图 1 为随温度的变化,C/Cr/W/Mo 含量波动对 $M_{23}C_6$ 析出的影响。从图 1 看出, $M_{23}C_6$ 开始析出温度受钢中 C、Mo 含量的波动影响很大,Cr 含量波动对 $M_{23}C_6$ 开始析出温度有一定影响,W 含量波动对 $M_{23}C_6$ 开始析出温度几乎无影响。当钢中 C 含量增加 0.05% $M_{23}C_6$ 开始析出温度提高 48.5 °C;当钢中 Mo 含量增加 0.30% $M_{23}C_6$ 开始析出温度提高约 29 °C;当钢中 Cr 含量增加 0.30% $M_{23}C_6$ 开始析出温度提高 4.5 °C。在退火温度下(≤720 °C 时) $M_{23}C_6$ 总析出量主要受钢中 C 含量波动的影响,Mo 含量波动对 $M_{23}C_6$ 析出量影响很小,Cr、W 含量波动对 $M_{23}C_6$ 析出量几乎无影响。当 C 含量增加 0.05% 600 °C 时的 $M_{23}C_6$ 析出量增加 0.92%;当 Mo 含量增加 0.30% 600 °C 时的 $M_{23}C_6$ 析出量增加 0.10%。

KT5331 钢中的 C 含量低,C 元素是 $M_{23}C_6$ 形核析出的必须元素,所以 C 含量波动对 $M_{23}C_6$ 开始析

出温度及总的析出量都有显著影响。由表2可知, $M_{23}C_6$ 的合金元素主要是 Cr、Mo、W, 而钢中的 Cr、W 含量相对 C 含量很高, 所以 Cr、W 含量波动对 $M_{23}C_6$ 形核析出几乎无影响。 $M_{23}C_6$ 开始形核析出时, 钢中 Mo 含量对 Mo 在 $M_{23}C_6$ 中的组成的影响如表3

所示。从表3看出, 相对于 $M_{23}C_6$ 形核析出对 Mo 元素的需求量, KT5331 钢中的 Mo 元素含量偏低, 当钢中 Mo 含量增加, $M_{23}C_6$ 中的 Mo 元素含量增加。所以钢中 Mo 含量波动对 $M_{23}C_6$ 开始析出温度有较大影响, 对 $M_{23}C_6$ 总的析出量影响很小。

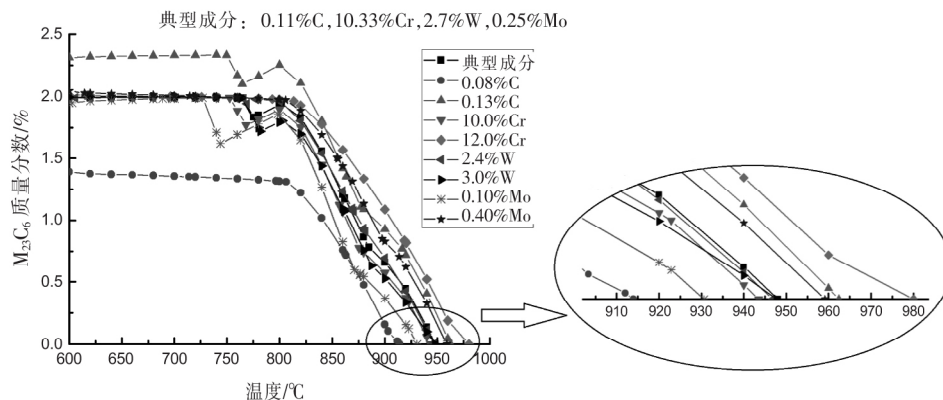


图1 元素波动对 $M_{23}C_6$ 析出的影响

Fig.1 Effect of C/Cr/W/Mo on the precipitation of $M_{23}C_6$

表3 钢中 Mo 含量对析出相(开始形核时)中 Mo 含量的影响
Table 3 The content of Mo in phases when the precipitated phase begins to nucleate %

钢中 Mo 元素含量	$M_{23}C_6$ 的 Mo 元素含量	Laves 相的 Mo 元素含量
0.10	5.9	0.24
0.25	9.0	0.91
0.40	11.2	1.87

图2为 C/Cr/W/Mo 含量波动对 Laves 相析出的影响。从图2看出, 600~660℃时, Laves 相析出量主要受钢中 W 含量波动的影响, Mo、C 含量波动对 Laves 相析出量有一定影响, Cr 含量波动对 $M_{23}C_6$ 析出量几乎无影响。当 W 含量增加0.60%, 600℃时的 Laves 相析出量增加0.98%; 当 Mo 含量增加0.30%, 600℃时的 Laves 相析出量增加0.28%; 当 C 含量增加0.05%, 600℃时的 Laves 析出量减少0.18%。

Laves 相主要由 W 元素组成, 所以钢中的 W 元素含量波动对 Laves 相析出量起主导作用。Isik 等^[2]对 12Cr-1Mo 钢中 Laves 相分析研究说明回火马氏体铁素体钢中 Mo 元素含量低于1%, 相对 Laves 中 Mo 元素组成偏低; 从表3也可以看出, 钢中 Mo 元素含量增加, Laves 相中 Mo 元素含量显著增加, 相对于 Laves 相对 Mo 元素的需求量, KT5331 钢中的 Mo 元素含量偏低, 当钢中 Mo 含量增加,

Laves 相中的 Mo 元素含量增加。所以钢中 Mo 含量波动对 Laves 相析出量有一定影响。钢中 C 含量增加, $M_{23}C_6$ 析出量增加, 钢中固溶的 W 元素有一定程度减少, 从而导致 Laves 相析出量有一定减少。Laves 相含有约6%的 Cr 元素, 但是由于 KT5331 是高 Cr 钢, 钢中的 Cr 元素充足, 所以 Cr 元素含量的波动对 Laves 相析出量几乎无影响。

图3为热力学计算得到的表1所述试样 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相的析出情况。

从图3(a)看出: 1号样的 $M_{23}C_6$ 析出量显著高于2、3号样; 2号样与3号样 $M_{23}C_6$ 析出量相近。从图3(b)看出: 1号样与2号样 Laves 相析出量相近; 3号样的 Laves 相析出量较1、2号样稍少。高温持久温度(660℃)时, 各试样 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相析出量如表4所示。

图4为表1所述三组试样经过标准热处理后进行660℃、245 MPa 高温持久断裂后析出相的形貌。

从图4可以看出, 1号样的析出量较2、3号样的析出相多, 且聚集程度明显较2、3号样高。2、3号析出相数量相近, 但2号样析出相聚集程度较3号样的析出相高, 这与图3、表4热力学计算结果一致。且经能谱确认, 高温持久断裂后试样中的上述呈链状分布的析出相主要是 $M_{23}C_6$ 和 Laves 相。

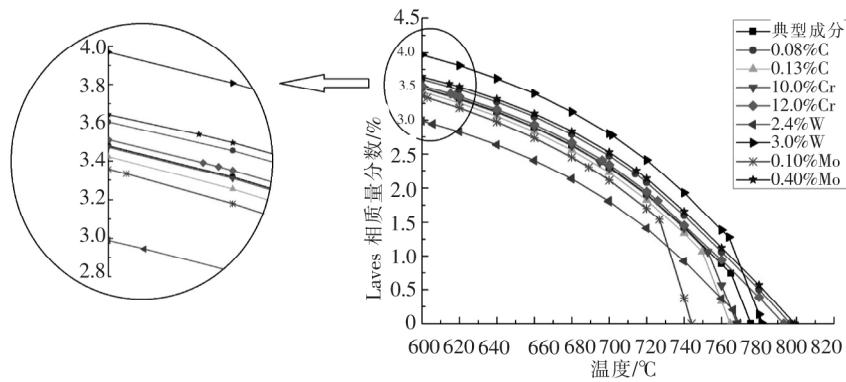


图 2 元素波动对 Laves 相析出的影响

Fig.2 Effect of C/Cr/W/Mo on the precipitation of Laves

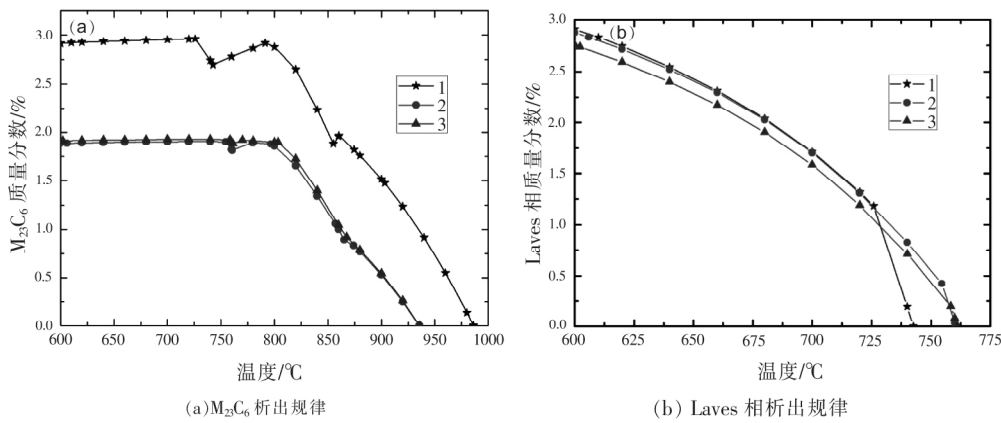


图 3 三组试样的 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相析出情况

Fig.3 The precipitation of $M_{23}C_6$ and Laves in KT5331 steels

图 5(a)、(b)为 KT5331 钢经过标准调质热处理后的析出相形貌,可以看出析出相大部分为 1~2 μm 的颗粒,大部分沿原奥氏体晶界和马氏体板条块和板条分布,部分聚集成链状。从析出相能谱成分分析看出,析出相为 $M_{23}C_6$ 和 Laves 相共存在一起。

从表 2 计算的 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相元素组成看出, $M_{23}C_6$ 以 Cr 元素为主,含 W 元素很少; Laves 相

以 W 元素为主,含很少的 Cr 元素;而 KT5331 钢中含有高的 Cr 元素和 W 元素。

表 4 660 $^{\circ}\text{C}$ 时三组试样 $M_{23}C_6$ 及 Laves 相析出量
Table 4 The amount of $M_{23}C_6$ and Laves at 660 $^{\circ}\text{C}$ %

试样编号	$M_{23}C_6$	Laves 相
1 号	2.94	2.31
2 号	1.90	2.30
3 号	1.92	2.17

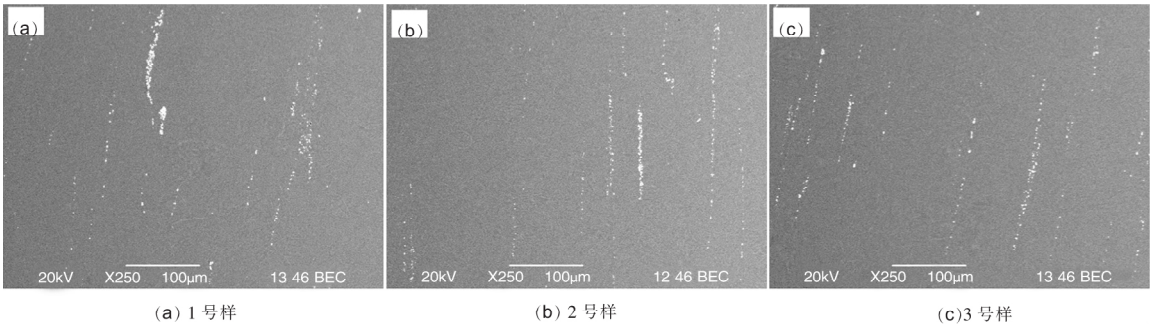


图 4 三组试样高温持久断裂后的典型析出相形貌

Fig.4 The morphology of precipitation at 660 $^{\circ}\text{C}$ 245 MPa for more than 50 h

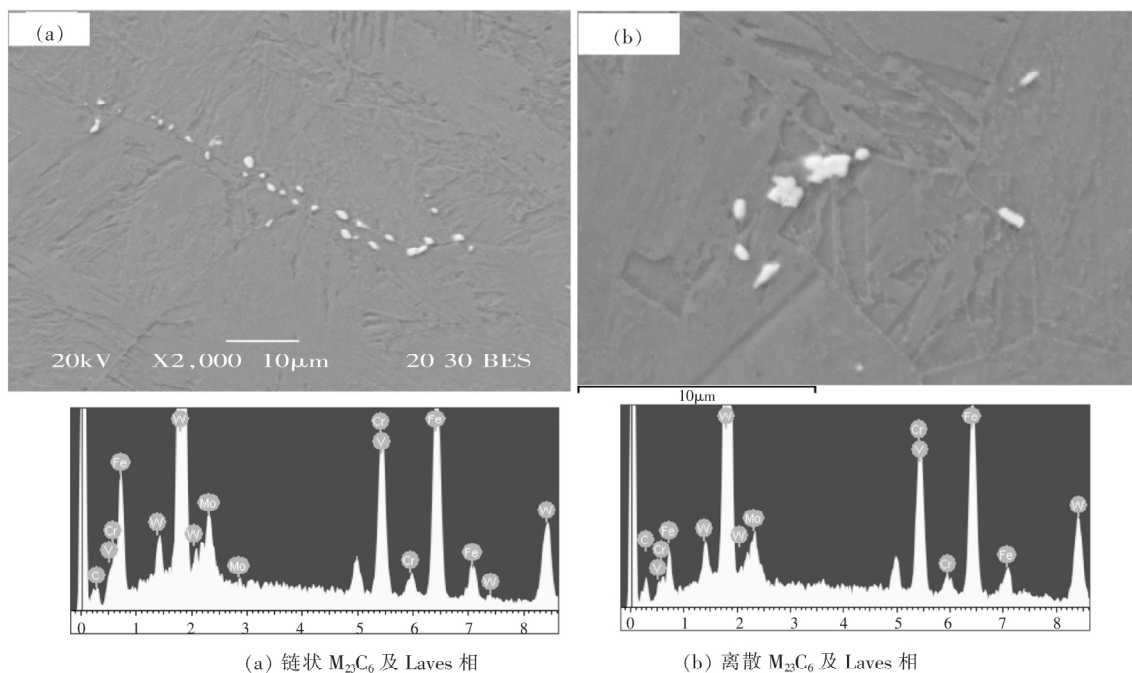


图 5 调质态 KT5331 钢析出相形貌

Fig.5 The morphology of precipitation phase in KT5331 steel at tempered state

$M_{23}C_6$ 的开始析出温度较 Laves 相高,在回火过程中,钢中的 $M_{23}C_6$ 会优先形核,从而降低 $M_{23}C_6$ 颗粒周围 Cr 元素的固溶量,使得微区基体中的 W 元素固溶量升高,为 Laves 相的形核提供了有利条件。所以 SEM 检测发现 Laves 相颗粒大部分在 $M_{23}C_6$ 颗粒周围存在。这与 X.Z.Zhang 等对 $M_{23}C_6$ 、Laves 相的析出研究一致^[3]。

2.3 合金成分对高温持久性能的影响

表 1 所述三组试样经过标准热处理,进行 660 °C、245 MPa 高温持久试验,得到的高温持久性能依次为 1#样:56.13 h 2#样 71.05 h 3#样则 ≥ 101 h。

经过上述对高温持久断裂试样的析出相分析,可以看出 1#样存在大量聚集呈链状的析出相,其高温持久性能明显低于其他 2 个试样;3 号样的链状析出相少,其高温持久性能高。KT5331 钢析出相数量少、分布越弥散,高温持久性能越高。

高温蠕变断裂过程分析^[4-5]:蠕变断裂主要是沿晶断裂,在裂纹成核和扩展过程中,晶界滑动引起的应力集中与空位的扩散起着重要作用。在较低应力和较高温度下,蠕变裂纹常分散在晶界各处,特别易产生在垂直于拉应力方向的晶界上。这种裂纹成核的过程为:首先由于晶界滑动在晶界的台阶(如第二相质点析出相 $M_{23}C_6$ 、Laves 相或夹杂)处受阻

而形成空洞。其次由于位错运动和交割产生的大量空位,为了减少其表面能都能向拉伸应力作用的晶界上迁移,当晶界上有空洞时,空洞便吸收空位而长大,形成裂纹。根据 Orowan 应力公式^[6],析出相的大小在提供抗蠕变性方面起着重要作用:

$$\sigma_{\text{Orowan}} = 3.32 \frac{Gb\sqrt{f_p}}{d_p}$$

其中 G 是剪切模量 b 是柏氏矢量 f_p 是析出相体积分数 d_p 是析出相平均直径。因此,沿原奥氏体晶界、马氏体相界分布的聚集或粗大析出相在高温持久过程中,会率先成为裂纹的形成源,造成高温持久断裂。

高温持久过程中,沿晶界、相界分布的 $M_{23}C_6$ 逐渐粗化,也会与其钉扎作用相抵消,弱化这些边界,降低钢的高温持久性能^[7]。

尽管在回火态 Laves 相粒子固定在晶界处,但随着高温持久蠕变的进行,它们的快速粗化很快就会消除钉扎效应,弱化晶界。因此, Laves 相在高温持久过程中会导致脆化,降低高温持久性能^[8-9]。由于 Laves 相主要在回火时析出较少,所以 Laves 相的开始析出温度对 660 °C 高温持久蠕变过程中 Laves 相颗粒尺寸的影响可以忽略。但是 Laves 相在高温持久过程中的粗化速率比 $M_{23}C_6$ 粗化速率

快,所以 Laves 相的平衡析出量对高温持久性能影响很大^[3,6-7,10]。

3 结论

1) KT5331 钢的 C 元素对 $M_{23}C_6$ 析出量及析出温度起决定作用, C 含量偏高, $M_{23}C_6$ 析出量增加、析出温度提高, Cr 元素含量过高, $M_{23}C_6$ 析出温度提高, 将显著降低高温持久性能。

2) 适当降低 KT5331 钢的 W 元素含量, 显著降低高温持久过程中 Laves 析出量; 适当降低 Mo 元素含量, $M_{23}C_6$ 析出温度显著降低、初始尺寸减小, Laves 相析出量有一定减少, 对 KT5331 钢高温持久性能有利。

3) 经验证表明, 热力学计算分析合金元素含量波动对 KT5331 钢析出相及高温持久性能的结果与工业生产吻合度高。

参考文献

- [1] Aghajani A, Richter F, Somsen C. On the formation and growth of Mo-rich Laves phase particles during long-term creep of a 12% chromium tempered martensite ferritic steel [J]. *Scr. Mater.* 2009, 61: 1068–1071.
- [2] Isik M I, Kostka A, Eggeler G. On the nucleation of laves phase particles during high-temperature exposure and creep of tempered martensite ferritic steels [J]. *Acta Mater.* 2014, 81: 230–240.
- [3] Zhang X Z, Wu X J, Liu R *et al.* Influence of laves phase on creep strength of modified 9Cr-1Mo steel [J]. *Materials Science & Engineering A* 2017, 706: 279–286.
- [4] Kassner M E. *Fundamentals of creep in metals and alloys* [M]. Elsevier (Singapore) Pte Ltd. 2015: 238–259.
- [5] Sun Maocai. *Metal mechanical properties* [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press 2005: 203–205, 236–240. (孙茂才. 金属力学性能 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社 2005: 203–205, 236–240.)
- [6] Danielsen H K, Somers M A J, Hald J. Z-phase in 9% ~ 12% Cr steels [M]. Technical University of Denmark, Kgs. Lyngby, Denmark 2007.
- [7] Maryama Kouichi, Sawada Kota, Koike Jun_ichi. Strengthening mechanisms of creep resistant martensitic steel [J]. *ISIJ International* 2001, 41(6): 641.
- [8] Klueh R L. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors [J]. *Int. Mater. Rev.*, 2005, 50: 287–310.
- [9] Spigarelli S. Microstructure-based assessment of creep rupture strength in 9Cr steels [J]. *Int. J. Press. Vessel. Pip.* 2013, 101: 64–71.
- [10] Fedoseeva I A, Dudova I N, Kaibyshev R. Creep behavior and microstructure of a 9Cr-3Co-3W martensitic steel [J]. *J. Mater. Sci.*, 2017, 52: 2974–2988.

编辑 杨冬梅

2019 中国钒业论坛将于 8 月 8 日在攀枝花举行

攀枝花钒钛交易中心是经四川省人民政府金融工作局批准, 在攀枝花市委、市政府支持下, 由天府商品交易所联合钢铁、钒钛等龙头企业共同组建的钒钛产品专业交易平台。本着服务企业和助力产业发展的宗旨, 定于 2019 年 8 月 8 日在攀枝花金海名都大酒店举办“2019 中国钒业论坛”。

论坛主旨 服务产业、聚焦市场、创新应用、合作共赢。

论坛亮点

- 2018 年以来钒市场分析 & 2019 年下半年市场前景
- 中国钢铁行业发展前景及对钒产业的影响
- 螺纹钢新标准推行现状及对市场的影响
- 钒产业生产工艺现状及发展趋势
- 铌铁的全球供应格局及应用
- 提钒技术进展与展望
- 钒氮合金生产技术应用
- 论坛分为主论坛(上午)和分论坛(下午), 分论坛: 钒市论道分论坛(钒企+钢企+贸易商)、技术交流分论坛(科研机构+企业)

本次论坛国内外业内同仁、专家齐聚一堂, 共同探讨行业热点、交流技术难点、解读国家政策、研讨市场趋势, 共筑发展之路。

联系人:

向方念 15281234787(同微信) 胡欣 13684265591(同微信)