

Nb 对 ZG1Cr10MoNiVNbN 钢的组织 and 性能的影响

刘俊峰, 姜文勇, 王 晨, 王丽萍, 冯义成

(哈尔滨理工大学 材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘 要: 为了研究 Nb 合金元素对 ZG1Cr10MoNiVNbN 牌号的耐热耐腐蚀钢组织和性能的影响,通过金相观察、拉伸、冲击试验和电化学腐蚀,得到 Nb 元素对此牌号钢力学性能和耐腐蚀性能的影响规律。结果表明:当 Nb 元素质量分数为 0.15% 时,钢中的板条状组织更加细小,碳化物分布也更加均匀,在力学性能方面,Nb 量为 0.15% 的钢的屈服、抗拉强度为 864.1、985.7 MPa,伸长率和冲击功分别为 14.4% 和 26.9 J,在耐腐蚀性能方面,维顿电流密度和腐蚀电位分别为 $3.125 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, -0.16103 V 。

关键词: Nb 元素; 显微组织; 力学性能; 耐腐蚀性能

DOI: 10.15938/j.jhust.2019.01.016

中图分类号: TG174.4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2683(2019)01-0099-04

Effect of Nb on the Microstructure and Properties of ZG1Cr10MoNiVNbN Steel

LIU Jun-feng, JIANG Wen-yong, WANG Chen, WANG Li-ping, FENG Yi-cheng

(School of Material Science and Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: In order to study the Nb alloy elements on ZG1Cr10MoNiVNbN brand of the influence of the microstructure and mechanical properties of heat resistant corrosion resisting steel, through metallographic observation, tensile, impact test and electrochemical corrosion, and get the Nb element to this grade of steel mechanical properties and corrosion resistance are studied. The results show that when the content of Nb element is 0.15%, the strip microstructure in the steel is finer and the carbide distribution is more uniform. The yield and tensile strength of the steel with Nb content of 0.15% were 864.1 and 985.7 MPa, the elongation at break and the impact work were 14.4% and 26.9 J, In corrosion resistance, written born current density and corrosion potential were $3.125 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$, -0.16103 V .

Keywords: Nb element; microstructure; mechanical property; corrosion resistance

0 引 言

随着能源危机和环境污染的加剧,高效率的超超临界发电技术在国际上开始广泛地应用,这使得

超超临界发电机组用耐热钢的研究和使用发展迅速,对其综合性能要求也越来越高^[1-3]。ZG1Cr10MoWVNbN 耐热钢是超超临界汽轮机高温用铸钢,主要用于超超临界汽轮机高中压汽缸、喷嘴和主汽阀等关键部件,工作温度为 600℃,工作压力

收稿日期: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金(51374086)。

作者简介: 刘俊峰(1992—),男,硕士研究生;

王丽萍(1962—),女,博士,教授。

通信作者: 姜文勇(1964—),男,研究员,硕士研究生导师,E-mail: jwy641014@126.com。

为 25 MPa^[4-5]。ZG1Cr10MoWVNbN 耐热钢采用了 Nb-V 复合沉淀强化和 W-Mo 复合固溶强化,具有较好的热强性能、抗高温腐蚀和氧化性能^[6-10]。国内学者^[11-13]研究了马氏体/铁素体材料长时间在 650℃ 温度下强度降低的原因主要是马氏体组织的回复与长大,高温条件下位错的消失,碳化物颗粒变大都会大大降低材料的高温蠕变强度。刘俊亮、单爱党^[14]等阐述了 12Cr₂W_{0.5}Mo₂CoCuVN 钢的蠕变机理。石如星、包汉生等^[15-16]研究了含 Cr 为 9% ~ 12% 的钢中 δ -铁素体的形成机理,为学者们以后研究材料提供了有利的依据。殷凤仕等^[17]研究了长时间时效后低碳和超低碳合金钢的组织变化。谭舒平博士^[18]为了得出一些关键的结论,系统地研究了 S30432 钢的强化机理。天津大学姜运建博士^[19]研究了对生产有指导意义的 P92 钢焊接残余应力场及对高温寿命的影响。胡正飞等^[20]研究了马氏体耐热钢的蠕变寿命,为耐热钢材料在高温工作环境下使用安全做出了贡献。从目前耐热钢的研究中对 ZG1Cr10MoNiVNbN 钢提升的性能并不高,不一定能满足超超临界机组中材料的强度需求,但是这些学者的探索研究为后来学者对新材料研究提供了基础。本文以 ZG1Cr10MoNiVNbN 牌号的耐热耐腐蚀钢为基础,研究了 Nb 元素的含量变化对此牌号钢组织和性能的影响。

1 试验材料及方法

1.1 试样的制备

本试验的实验材料主要为工业纯铁、钕铁、钕铁、钕铁、硅铁,微碳铬,45 号钢,电解锰,镍板,氮化铬。

当 Nb 为变量时,同样其他合金元素为定量,Nb 的质量分数分别为 0.05%、0.10%、0.15%、0.20%,按照所改变的元素含量计算后进行配料,根据力学性能试样采用浇注梅花试样获取,树脂砂型制备梅花试样,通过对配得成分材料进行合理的熔融、浇铸制得试样。

1.2 热处理及金相试样的制备

试样制备后进行热处理,热处理制度为淬火(油淬)+高温回火(空冷),依据测定的相变点以及标准工艺并参考有关文献,确定淬火温度为 1100℃,回火温度为 680℃,其中淬火时间为 2 h,回火 2 h。

金相试样为 10 mm × 20 mm 圆柱,金相样品用常规的机械研磨及抛光方法制备,依次用 400#、800#、1000#、1500# 的水砂纸精磨,抛光液用 Cr₂O₃ 水

溶液,金相观察先在光学金相显微镜上进行,腐蚀液配制为 10% 硝酸水溶液或三氯化铁饱和水溶液揩拭(用脱脂棉擦试样表面)。

1.3 组织观察及力学性能试验

本次实验采用 OLYMPUS-GX71 型金相显微镜,拍摄显微组织照片。

拉伸测试按标准 GB/T 228-2002 进行,测定抗拉强度、屈服强度、伸长率,拉伸试样为圆棒尺寸及试样,每组材料做 3 个拉伸试样,冲击试验根据 GB/T18658-2002 进行,冲击试样为夏比 V 型缺口标准试样。

1.4 腐蚀性能试验

腐蚀性能测试方法为电化学腐蚀电化学腐蚀试样尺寸为 35 × 30 × 30 的长方体试样,用磨床磨平端面,2000 目砂纸磨平,超声清洗吹干。采用武汉科斯特仪器 CS 电化学工作站,仪器型号为 CS350273A 恒电位仪进行电化学实验,其中工作电极为制备的双相不锈钢试样电极,辅助电极为铂丝电极,参比电极为饱和甘汞电极。

试验腐蚀介质为 5% (质量分数) 氯化钠溶液,试验在室温下进行,扫描速度为 10 mV/s。开路电位稳定 10 min 后,相对开路电位 200 mV 开始扫描。当电流密度达到时 2.0 mA/cm² 停止。

2 试验结果及分析

制得金相试样后利用金相显微镜对其进行拍照,观察 Nb 元素含量对其组织的影响,图 1 为不同 Nb 元素的金相组织照片,由图 1 中的四组图片可以看出在 Nb 质量分数为 0.05% 时,可以看到组织中有较大的析出相,且组织中的马氏体板条较为粗大,此时的组织整体较为粗大;随着 Nb 质量分数从 0.05% 增加到 0.10% 时,组织中较大的析出相已经消失,形成的碳化物(NbC)能够细化组织中的晶粒,组织中的碳化物颗粒也逐渐变得均匀;Nb 质量分数继续增加到 0.15% 时,钢的组织得到明显的细化,并且从图中可以看出板条状组织的位向从单一位向转变为多位向,并且组织中的黑色碳化物也变得越来越细小,且分布越来越均匀;当 Nb 质量分数从 0.15% 增加到 0.20% 时,板条状索氏体反而变得粗大,黑色碳化物颗粒也变大,且索氏体的位向变得单一起来,通过以上观察可以看出当 Nb 质量分数为 0.15% 时,钢的金相组织中板条状索氏体较为细小,位向较多,黑色碳化物颗粒较小,所得到的组织较好。

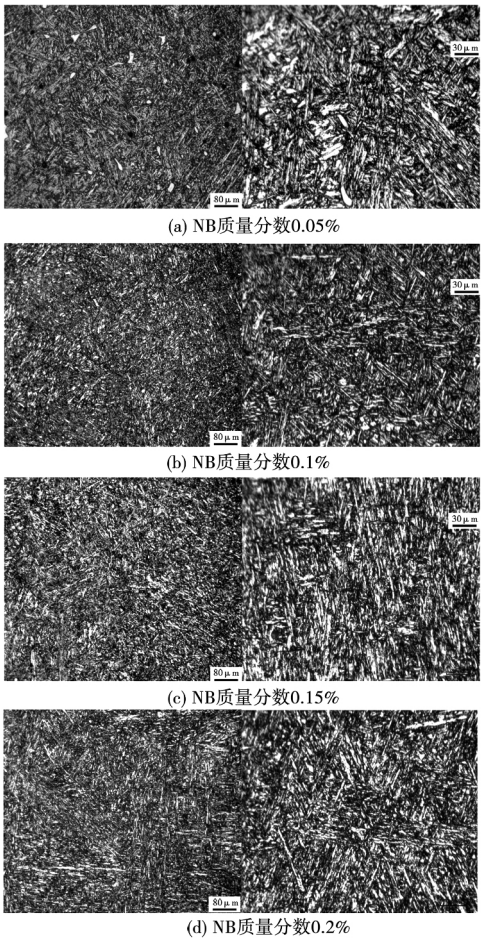


图 1 不同 Nb 元素的金相组织
Fig. 1 Microstructure of steel with different Nb elements content

在力学性能方面,不同 Nb 含量进行拉伸和冲击试验所测得数据及曲线如表 1 和图 2。

表 1 不同 Nb 含量力学性能测试数据
Tab. 1 Testing data of mechanical properties of different Nb content

试样 编号	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	伸长率/ %	冲击功/ J
1	817.7	918.2	14.4	6.4
2	907.9	1014.4	15.4	19.2
3	864.1	985.7	14.4	26.9
4	895.8	1009.1	11.0	19

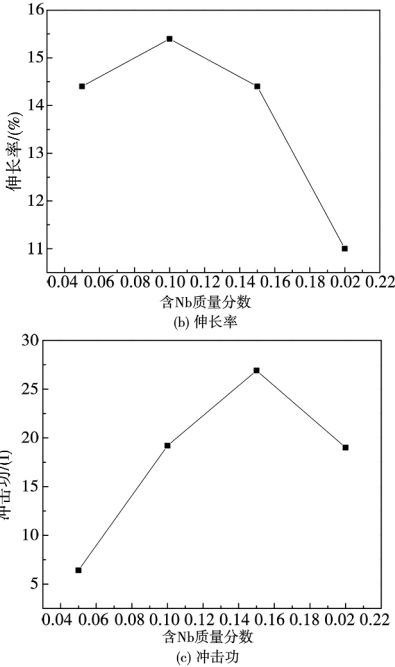
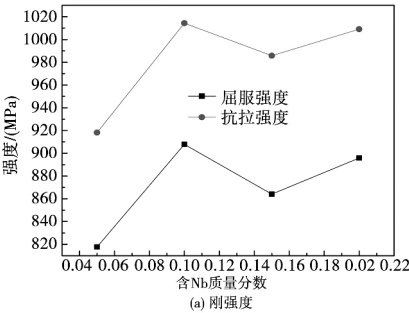


图 2 不同 Nb 元素对钢强度、伸长率和冲击功的影响
Fig. 2 Effect of different Nb elements on strength, elongation and impact energy of steel

由表 1 和图 2 可以看出,当 Nb 元素质量分数为从 0.05% 增加到 0.10% 时,钢的屈服强度和抗拉强度增加,伸长率和冲击功有所增大,当 Nb 质量分数从 0.10% 增加到 0.15% 时,此时钢的强度和伸长率有所降低,冲击功增加明显。铌合金元素以碳化物(NbC)的形式存在时,能够细化晶粒,且由于其细化晶粒的作用,能够提高钢的冲击韧性并降低其脆性转变温度,所以当 Nb 质量分数继续增加时钢的冲击韧性增加。而当 Nb 质量分数继续增加到 0.20% 时,钢的强度没有变化,但伸长率和冲击功明显下降,可以得到在 0.20% Nb 质量分数是钢中产生的大的未熔相对钢的力学性能有明显的降低作用,所以 Nb 持续增加后反而钢的力学性能有所下降。所以综合钢的屈服强度、抗拉强度、伸长率、冲击功来比较,我们认为在 Nb 的质量分数为 0.15% 的时候钢的综合力学性能最佳。

在耐腐蚀方面,通过电化学腐蚀测得的极化曲线和拟合数据如图 3、表 2 所示。

从图 3 中极化曲线和表 2 中拟合的数据可以得到,随着 Nb 质量分数的增加,在 Nb 质量分数从 0.05% 增加到 0.15% 的时候,所拟合的极化电流数值成逐渐递减的趋势,所拟合的腐蚀电位越来越大,通过 Nb 形成的碳化物(NbC)能够细化组织中的晶粒,使钢的组织更加细小,从而增加了钢的耐腐蚀性

能,而随着 Nb 质量分数的继续增加,组织中的 Nb 与 C 会形成 $(Nb, C)_xFe$ 此类化合物,这种化合物要比 NbC 变得粗大, Nb 所形成的碳化物变得粗大,导致了钢耐腐蚀性能的下降。当 Nb 质量分数继续增大至 0.20% 的时候,所得到的耐腐蚀性能反而下降,所以当 Nb 质量分数为 0.15% 的时候得到的腐蚀性能最好。

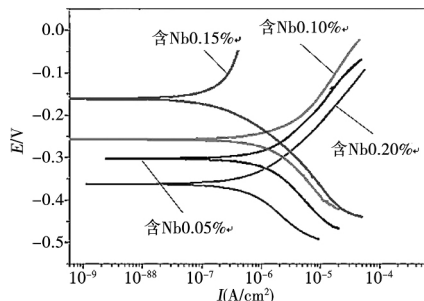


图3 不同 Nb 元素含量的极化曲线

Fig. 3 Polarization curves with different Nb content

表2 不同 Nb 元素含量的电化学实验拟合数据

Tab.2 Fitting data of different Nb content in electrochemical experiment

Nb 质量分数 / (%)	$i_p / (A/cm^2)$	$E_{corr} / (V)$
0.05	$2.522 2 \times 10^{-6}$	-0.302 60
0.10	$3.141 1 \times 10^{-6}$	-0.257 44
0.15	$3.125 4 \times 10^{-7}$	-0.161 03
0.20	$9.376 4 \times 10^{-7}$	-0.362 46

3 结 论

Nb 元素对钢的组织 and 性能影响的规律如下:

1) 在组织方面: 当 Nb 元素质量分数从 0.05 增加到 0.15% 时, 可以看到无论是组织中的板条状马氏体, 还是分布在基体上的碳化物大小都有了明显的细化, 而随着 Nb 质量分数继续增加, 钢中的组织反而粗化, 组织中出现了较长的板条状马氏体。

2) 在力学性能方面: 随着 Nb 质量分数的增加, 抗拉强度和屈服强度先上升后下降最后平缓上升, 而对于冲击功而言变化趋势为先上升后下降, 含 Nb 质量分数为 0.15% 的试样为最大点, 综合分析可以得出结论, 含 Nb 质量分数为 0.15% 的试样综合力学性能最好。

3) 在耐腐蚀性能方面: 根据不同 Nb 质量分数所测得的极化曲线得出的曲线特征值表明当 Nb 质量分数为 0.15% 时, 维顿电流密度为 $3.125 4 \times 10^{-7}$

A/cm^2 , 腐蚀电位为 $-0.161 03 V$, 此时钢的耐腐蚀性最好。

参 考 文 献:

- [1] 戴佩琨, 程钧培. 火力发电新技术发展 [J]. 发电设备, 2004 (1): 1.
- [2] 李君, 吴少华, 李振中. 超超临界燃煤发电技术是我国目前发展洁净煤发电技术的优先选择 [J]. 中国电力, 2004, 37 (9): 13.
- [3] 陆燕荪. 从超临界机组的发展透视研发新材料的紧迫性 [J]. 发电设备, 2006 (3): 149.
- [4] 李荣夫. 超临界汽轮机汽缸等铸钢件材料的选用 [J]. 电站系统工程, 2003, 19 (2): 59.
- [5] 杨富, 李为民, 任永宁. 超临界、超超临界锅炉用钢 [J]. 电力设备, 2004, 5 (10): 41.
- [6] SAWADAA K, OHBAB T, KUSHIMAA H, et al. Effect of Micro-structure on Elastic Property at High Temperatures in Ferritic Heat Resistant Steels [J]. Materials Science and Engineering, 2005A (394): 36.
- [7] CHAN-SEO J, SI-YEON B. Creep Rupture Life And variation of Micro-structure According to Aging Time and Creep Test Method [J]. Mater Sci Eng A, 2007, 449/451 (25): 155.
- [8] ABE F. Bainitic and Martensitic Creep-resistant Steels [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, 8 (3/4): 305.
- [9] HIROSE T, SHIBA K, ANDO M, et al. Joining Technologies of Reduced Activation Ferritic/martensitic Steel for Blanket Fabrication [J]. Fusion Engineering and Design, 2006, 81 (1-7): 645.
- [10] ZEMAN A, DEBARBERIS L. Microstructural Analysis of Candidate Steels Pre-selected for New Advanced Reactor Systems [J]. J Nuclear Mater, 2007, 362 (2/3): 259.
- [11] 张红军, 周荣灿, 唐丽英, 等. P92 钢 650℃ 时效的组织性能研究 [J]. 中国电机工程学报, 2009 (S1): 174.
- [12] 肖东东, 刘立斌, 易丹青, 等. T91 铁素体耐热钢相变行为和微观组织研究 [J]. 热加工工艺, 2012, 41 (22): 96.
- [13] 岳增武, 李辛庚. 喷丸处理提高奥氏体耐热钢抗氧化性能的研究及应用 [J]. 材料热处理学报, 2013, 34 (1): 157.
- [14] 刘俊亮, 单爱党. 新型铁素体耐热钢在 650℃ 的蠕变特性及氧化行为 [J]. 机械工程材料, 2012, 36 (6): 52.
- [15] 石如星, 刘正东, 张才明. P92 耐热钢 δ -铁素体含量的热力学计算与试验分析 [J]. 钢铁, 2011, 46 (11): 89.
- [16] 包汉生, 傅万堂, 程世长, 等. Ti22 耐热钢中氮化硼 (BN) 化合物的探讨 [J]. 钢铁, 2005, 40 (10): 68.
- [17] 殷凤仕, 刘志良, 薛冰, 等. 微量碳和氮对 9%Cr 耐热钢中第二相析出行为的影响 [J]. 动力工程学报, 2010, 30 (4): 258.
- [18] 谭舒平. 成分和工艺对 S30432 钢性能的影响及强化机理研究 [J]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2009.
- [19] 姜运建. P92 钢焊接残余应力场及对高温寿命的影响研究 [J]. 天津: 天津大学, 2011.
- [20] 张斌, 胡正飞. 9Cr 马氏体耐热钢发展及其蠕变寿命预测 [J]. 钢铁研究学报, 2010, 22 (1): 26.

(编辑: 温泽宇)