

铬、镍和钒对 9Cr—1Mo 钢焊缝回火组织性能的影响

胥永刚¹, 李 宁^{1*}, 蔡光军², 王一戎²

(1. 四川大学 材料成型系, 成都 610065; 2. 西南交通大学 金属材料系, 成都 610031)

摘要: 对于 9Cr—1Mo 耐热钢, 碳化物的类型和分布是维持材料高温力学性能的关键。

对于瑞典 ESAB 公司的三类 9Cr—1Mo 焊条制成的焊缝金属, 通过研究发现, 经过 710 °C 或 740 °C × 5 h 的高温回火处理以后, 三类材料的力学性能变化发生了较大的差异, 为此用电子显微镜和光学显微镜对材料的微观组织进行了观察。根据微观观察和成分分析的结果发现, 高温回火热处理后, Cr₂₃C₆ 和 Cr₇C₃ 型碳化物沿晶界和马氏体板条界面以链状或粒状析出长大, 材料的力学性能因此发生变化, 同时还发现, 镍和钒所产生的耐高温碳化物对保持焊缝组织的高温稳定性有重要影响, 焊条中适当降低碳含量并不会对焊缝的组织和性能产生负面影响。

关键词: 9Cr—1Mo 钢焊缝; 回火组织; 碳化物; 力学性能

中图分类号: TG457.11 文献标识码: A 文章编号: 0253—360X(2002)05—49—04



胥永刚

0 序 言

随着燃煤和核发电工业的发展, 人们逐渐认识到, 提高发电机组发电效率的关键在于提高蒸汽参数(温度、压力)^[1,2]。在我国, 超临界压力机组蒸汽参数温度初期为 538 °C/566 °C, 进而提高到 566 °C/566 °C, 且这一参数标准将维持到 2010 年^[1]。一般耐热钢的性能难以满足这样的温度要求。在 80 年代初, 欧美及日本为了解决 USC(超超临界)级发电机组(效率 42%, 34.5 MPa, 649 °C)的技术难题, 共同开展了高温耐热钢的研究^[3,4], 其中对 9Cr—1Mo 钢的研究是比较重要的一个方面。尽管 9Cr—1Mo 耐热钢早在 1983 年即被正式列入 ASTM 标准, 但是后来的实践表明, 经过改良后的 9Cr—1Mo 钢耐高温性能更优良, 以至于广泛用于发电设备(包括增殖反应堆)中热交换器用钢。90 年代以来, 迫于能源需求的扩大以及燃煤资源的有限, 加上环境保护的要求,

我国已开始引进超临界发电设备, 以便提高燃煤发电效率。有钢铁企业已开始生产 9Cr—1Mo 钢, 如上钢五厂和成都钢厂^[4,5]。在电力设备制造过程中, 我国对材料本身的研究与国外差距较大, 相关焊接材料的研究更显不足, 其研究往往停留在焊接工艺的一般性评定上。结合瑞典 ESAB 公司的同类待定型产品进行分析, 尤其是焊缝组织在回火热处理中碳、镍和钒等元素对性能的影响进行分析, 期望对 9Cr—1Mo 钢的焊接性作更进一步的探讨。

1 试验材料和方法

试验采用瑞典 ESAB 公司提供的 9Cr—1Mo 药皮焊条^[6]。采用焊条电弧焊得到焊缝组织。焊接工艺参数如表 1 所示。拉伸试样以纵向的方式直接取自焊缝熔敷金属^[7]。其拉伸程序按美国 ASTM 中 E8—81 标准执行。然后, 从拉伸试样的端头切

表 1 焊接工艺参数

Table 1 Welding parameters

Polarity	Current I/A	Volt U/V	Velocity v/(cm·min ⁻¹)	Preheat temperature T/°C	Post welding heat treatment
Dir. Current	120	22	24	200	710 °C × 5 h/740 °C × 5 h

收稿日期: 2002—04—08

基金项目: 欧盟 COST 计划项目资助

* 参加本项研究工作的还有孙 鸿 车小莉等

取 0.5 mm 厚试样。先用砂纸作机械抛光, 然后再电解抛光得到透射电镜的试样。该试样置于日产 H 700—H 透射电镜下进行分析。各试样的热处理

状态见表 1。焊缝坡口及拉伸试样见图 1。

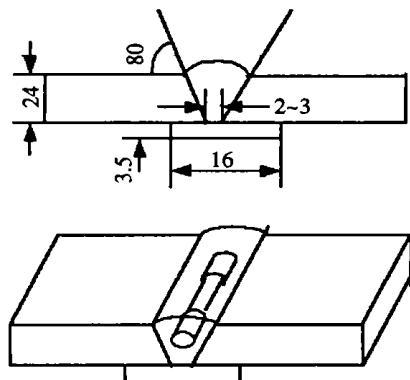


图 1 焊缝坡口及拉伸试样

Fig. 1 Joint groove and tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 焊缝组织的化学成分分析

三种焊条的焊缝金属化学成分见表 2。从表中可见,三种焊条形成的熔敷金属成分中,对焊缝金属高温力学性能有较大影响的碳、铌与钒的含量明显不同。从碳含量看,OK3 较低,只有 0.060%,OK2 最低,但是 OK1 最高,而且从成分上也最接近改进型 9Cr—1Mo 钢(见表 3)。在 Cr 含量方面,三者差别不大。Nb 和 V 含量是比较低的,以致只能在化学成分分析中找到它们的区别,而很难在 TEM 试验中发现它们的碳化物。但是,国外为了提高 9Cr—1Mo 钢在高温下组织的稳定性,在改进型 9Cr—1Mo

表 2 焊缝熔敷金属化学成分(质量分数, %)

Table 2 Chemical composition of deposited metal

No	C	Si	Mn	P	S	Cr	V	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	As	W	O	N
OK1	0.095	0.335	0.680	0.013	0.005	8.88	0.215	0.890	0.608	0.022	0.018	0.030	0.0010	< 0.005	0.048	0.042
OK2	0.045	0.336	0.702	0.013	0.005	8.60	0.008	1.03	0.007	0.021	0.012	0	0.0032	< 0.005	0.067	0.047
OK3	0.060	0.260	0.995	0.012	0.004	8.47	0.204	0.941	0.705	0.022	0.010	0.025	0.0010	< 0.005	0.079	0.040

表 3 一般和改进型 9Cr—1Mo 钢的化学成分(质量分数, %)

Table 3 Chemical composition of general and modified 9Cr—1Mo steels

	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	W	V	Nb	N	B
9Cr—1Mo	0.10	0.5	0.4	0	9	1.0	0	0	0	0.02	0
Mod. 9Cr—1Mo	0.10	0.35	0.45	< 0.2	8.75	0.95	0	0.21	0.08	0.05	0

钢里添加了微量的 Nb 和 V, 如表 3 所示^[6]。从表 2 可以看出,OK1 和 OK3 与表 3 中的改进型 9Cr—1Mo 钢一样,都含有一定量的 Nb 和 V,但 OK2 的极低,似乎更接近表 3 中一般的 9Cr—1Mo 钢。

2.2 焊缝组织的力学性能分析

为了研究高温条件下焊缝组织的性能所发生的变化,对三类焊缝组织进行 710 °C 或 740 °C 下保温 5 h 的高温回火处理,然后随炉缓慢冷却。见表 4,三类焊缝组织经过高温回火以后发现,力学性能的变化是不一样的。OK2 焊缝组织强度下降很明显,塑性提高,这可能与其碳含量少,以及形成的碳化物量较少有关。同时,该组织中 Nb 和 V 元素的含量也较少,导致 NbC、VC 的量也较少,这样使得材料微观组织受高温回火处理影响较大,对此后文将做详细分析。另一方面,尽管 OK1 焊缝组织的碳含量比 OK3 焊条高,且较接近改进型 9Cr—1Mo 钢,但从力学性能看,二者性能相差并不明显。因此,焊缝组织成分中,碳含量对微观组织的高温力学性能的影响,是通过 Cr、Nb、V 等碳化物形成元素起作用的。

表 4 焊缝金属拉伸性能

Table 4 Tensile properties of weld metal

	PWHT *	σ_s /MPa	σ_b /MPa	δ (%)	Ψ (%)
OK1	710 °C × 5 h	780	885	11.3	35.4
	780	895	16.2	54.5	
	695	825	15.4	54.9	
	725	840	16.0	55.6	
OK2	710 °C × 5 h	530	665	19.4	65.5
	540	680	20.6	64.4	
	510	655	21.3	69.4	
	500	650	22.0	66.1	
OK3	710 °C × 5 h	785	900	16.2	53.6
	775	900	16.0	56.6	
	760	865	15.5	57.4	
	720	850	14.2	51.7	

* PWHT: Post welding heat treatment

2.3 焊缝组织微观结构分析

碳化物的存在形式及其稳定性是影响9Cr—1Mo钢焊缝组织耐热性的主要因素^[8]。为了进一步分析焊缝组织性能变化的原因,利用透射电镜和光学显微镜对焊缝组织进行了分析。图2为三种焊缝经过740 °C×5 h的组织中Cr的碳化物的透射电子显微镜下的形态。图2a、b为Cr₂₃C₆和Cr₇C₃的明场相、暗场相和衍射斑点。图3显示,经过这样的回火处理以后,三种焊条的焊缝组织的碳化物主要是颗粒状和条状的粗大Cr₂₃C₆和Cr₇C₃,且以链状的形式分布于晶界或板条马氏体界面上,可以推断这两类碳化物可能产生于焊后高温热处理过程中。Cr₂₃C₆

和Cr₇C₃分别属于M₂₃C₆和M₇C₃类碳化物。当这两类碳化物在晶界上析出,且尺寸较小时,往往可阻碍晶界的滑移及位错运动,提高组织的强度,改善材料的持久强度及高温下抗蠕变的能力。但随着焊缝组织在高温条件下长时间停留,碳化物会在回火马氏体板条界面或晶界面上不断长大,此时,材料的塑性提高,韧性和强度下降,耐热性也会持续下降。也就是说,这两类碳化物失去了强化的作用。电镜下观测发现,三类焊缝组织中Cr的碳化物从形态上看并没有明显不同,说明Cr元素所产生的碳化物并非使三类焊缝组织力学性能产生差异的主要原因。

(a) TEM micrographs of Cr₂₃C₆(b) TEM micrographs of Cr₇C₃图2 三类焊缝回火组织中Cr₂₃C₆和Cr₇C₃的透射电镜相片Fig. 2 TEM photographs of Cr₂₃C₆ and Cr₇C₃ carbides in three tempered welds

图3 回火态(OK3组织: 710 °C×5 h)组织中碳化物的分布

Fig. 3 Distribution of carbides in tempered weld

9Cr—1Mo钢焊缝组织中Nb和V形成的MC类碳化物可能对材料高温性能产生重要影响^[9]。Nb

和V的含量很低,透射电子显微镜很难找到它们。为此,试验选用光学显微镜对焊缝的回火组织进行了分析,图4a、b和c分别为OK1、OK2和OK3焊条在710 °C×5 h下的回火组织。OK1和OK3焊条的焊缝组织即使经过710 °C的高温回火仍旧能够保持较好的板条马氏体的特征,而OK2焊条的组织已经失去了上述特征,回复和再结晶的特征十分明显。如表1所示,三类组织中,其它碳化物形成元素的含量都很接近,而Nb和V的差异很大,Nb和V在OK1和OK3中含量高于OK2,因此,可以推断这是焊缝组织保持高温力学性能的主要原因。

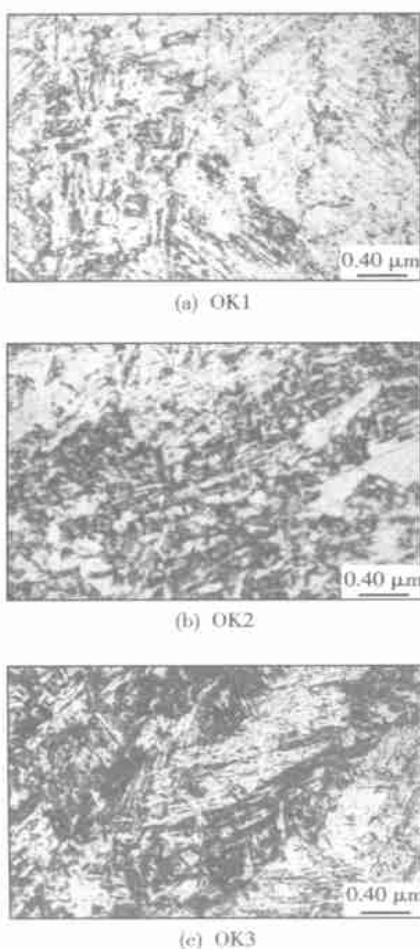


图 4 三类焊缝的 $710^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$ 的回火组织

Fig. 4 Microstructures of three welds

通常情况下, Nb 和 V 形成的碳化物既可以以固溶态析出, 也可以从固态下析出。固态析出时通常以小质点的形式弥散分布。这种分布形式有利于延缓组织回复和再结晶, 使回火转变滞后, 增强组织的抗回火能力, 提高组织的抗高温蠕变能力, 而且碳化物的尺寸越小越有利于组织高温性能的保持。Nb 与 C 的亲和力很强, 形成的 NbC 为面心立方晶体, 稳定性很好, 即使温度高于 950°C 也不易分解和转化。跟其它合金元素相比, 其稳定性仅次于 Hf、Zr、Ta, 但高于 Ti 和 V^[10]。因此, 高温回火处理过程中, 虽然焊缝组织力学性能会受到 M_{23}C_6 和 M_7C_3 粗化的不利影响, 但依靠 Nb 和 V 形成的碳化物仍然可以维持较高水平。OK2 焊条正是由于缺乏 Nb 和 V 而使得组织性能明显不如其它两种焊条。

从以上分析还可以看出, 焊条碳含量为 0.060%, 略低于改进型 9Cr—1Mo 钢并不会明显降低组织抗高温回火的能力, 而且还有可能降低焊缝组织的淬硬性, 防止焊缝产生冷裂纹。

3 结 论

(1) 在预热温度为 200°C , 电弧电压为 22 V, 电流为 120 A, 焊速为 24 cm/min . 的工艺条件下, 经 $710^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$ 或 $750^{\circ}\text{C} \times 5\text{ h}$ 的高温回火热处理, 9Cr—1Mo 钢焊条可以获得性能优良的焊缝。

(2) OK1 和 OK3 焊条的回火组织性能优于 OK2 焊条, 既能保持较高的强度, 又能获得较好的塑性。

(3) 从 OK3 焊条形成的熔敷组织可见, 当碳含量为 0.060%, 即低于改进型 9Cr—1Mo 耐热钢时, 焊缝组织高温下仍能够保持较高的力学性能。

(4) 焊缝组织中 Nb、V 形成的碳化物在高温条件下十分稳定, 不易长大, 因此对维持焊缝组织的高温力学性能是有效的。

参考文献:

- [1] Noda T, Abe F, Araki H, et al. Development of low Activation Ferritic Steels [J]. Journal of Nuclear Materials, 1986, 143 (1): 1102 ~ 1106.
- [2] 赵钦新. 国外电站锅炉耐热钢的一些进展 [J]. 动力工程, 1998, 18(1): 74 ~ 83.
- [3] Berger C, Vanstone R W. Development of high strength 9% ~ 12% CrMoV steel for high temperature rotor forgings [R]. Suppl., Conf. On Improved Coal Fired Power Plants, Sanfrancisco California, 1991.
- [4] Toshio Fujita. Current process in advanced high Cr ferritic steels for high-temperature applications [J]. ISIJ International, 1992, 32(2): 175 ~ 181.
- [5] 郁福祥. T91 的焊接 [J]. 焊接技术, 1997, (3): 36 ~ 37.
- [6] 胥永刚. 9Cr—1Mo 钢焊缝金属的组织和性能 [D]. 成都: 西南交通大学, 1997.
- [7] 胥永刚. 高温回火对 9Cr—1Mo 钢焊缝组织和性能的影响 [J]. 热加工工艺, 1999, (2): 32 ~ 34.
- [8] Toshio Fujita. Advanced high-chromium ferritic steels for high temperatures [R]. Metal Progress, 1986.
- [9] Swindeman R W, Gold M. Developments in ferrous alloy technology for high-temperature service [J]. Journal of Pressure Vessel Technology, 1991, 113(5): 133 ~ 140.
- [10] 蔡玉林, 邓运荣. 高温合金的金相研究 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1984.

作者简介: 胥永刚, 男, 1969 年 6 月出生, 在职博士研究生, 讲师。主要从事焊接材料、功能材料的研究, 在研项目 3 项, 发表论文 4 篇。

Email: yonggang2002@163.com