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

逯红果[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 ℃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 1 050 ℃×1 h 空冷淬火 +580 ℃×2 h 空冷回火后,存在纳米尺寸的 $M_6C$ 型碳化物弥散分布在回火马氏体板条上;580 ℃长期时效处理 1 000 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 Fengshi[1], MA Zhonggang[2], WANG Lei[2], LI Huakun[2], WANG Guanghua[2], LI Daoqian[2]
(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 ℃ 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 ℃ for 1 h air cooling quenching and 580 ℃ 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 ℃ 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 and laves phases 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 $M_{23}C_6$ 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[3-5]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[7]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 $M_6C$ 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[8]。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 $M_6C$ 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.
电话:13605331243,E-mail:fsyin@sdut.edu.cn

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 20 kg 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 1 050 ℃×1 h 空冷淬火 +580 ℃×2 h 空冷回火，然后进行 300 h 和 1 000 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 4 g 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

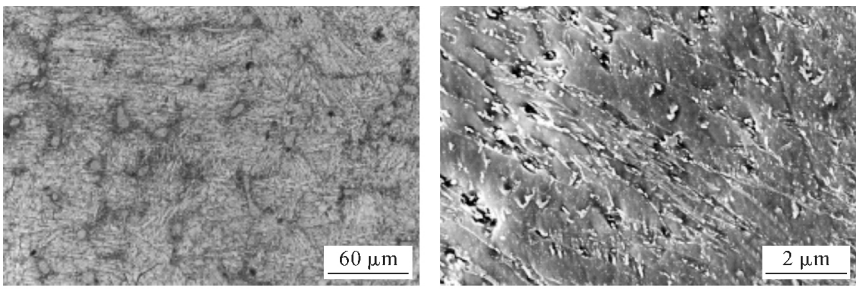
| C | Cr | Ni | Si | Mn | W | Mo | V | S | P | N |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0.14 | 11.05 | 2.25 | 0.27 | 0.55 | 0.90 | 0.97 | 0.29 | 0.01 | 0.01 | 0.008 |

## 2 试验结果及讨论

### 2.1 显微组织

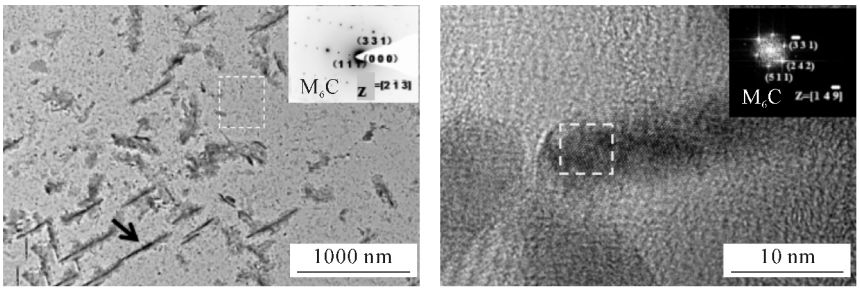
试验钢经 1 050 ℃×1 h 空冷淬火 +580 ℃×2 h 空冷回火后，图 1 为显微组织，图 2 为碳复型透射照片。由图 1 看出，显微组织主要为板条状回火马氏体和椭圆状 $\delta$–铁素体，且椭圆状 $\delta$–铁素体内无析出相析出，板条状回火马氏体上存在细小析出相(见图 1 b)。由图 2 看出，板条状回火马氏体上分布着纳米尺寸棒状和黑色针状(图 2a 箭头指出)两种析出相，由衍射光斑分析可知，两种析出相均为 $M_6C$ 型碳化物。

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 $\delta$–铁素体内析出相增多。由图 4 可知，存在析出相沿原奥氏体



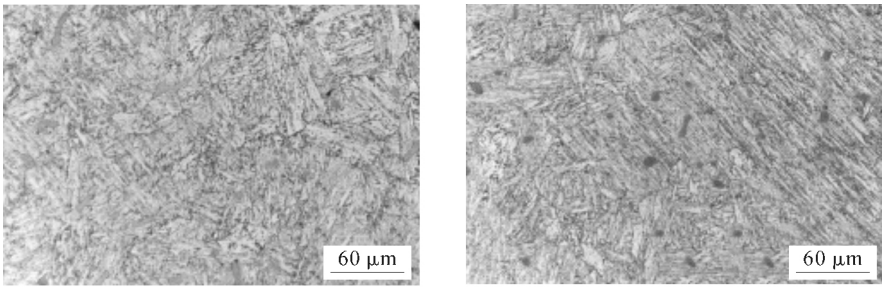

(a)光学照片　　(b)SEM照片

图 1 试验钢经 1 050 ℃×1 h, AC+580 ℃×2 h, AC 热处理后的显微组织
Fig.1 Microstructure of the steel after heat treatment at 1 050 ℃ for 1 h, AC and 580 ℃ for 2 h and AC



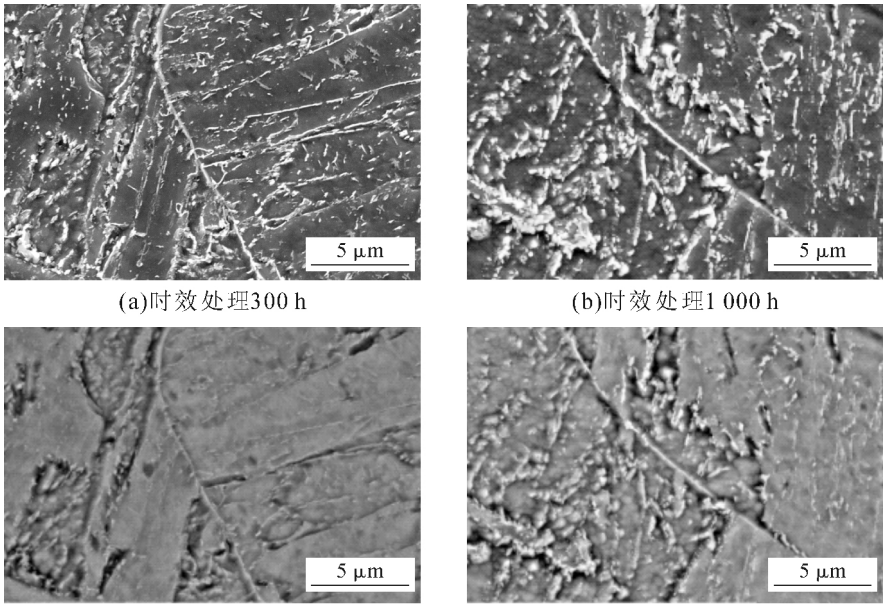

(a)低倍　　(b)图a中纳米析出物的高分辨像及其FFT图

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1 000 h

图 3 试验钢 580 ℃时效处理组织
Fig.3 Aging microstructure of the testing steel at 580 ℃




(a)时效处理300 h　(b)时效处理1 000 h

(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 ℃

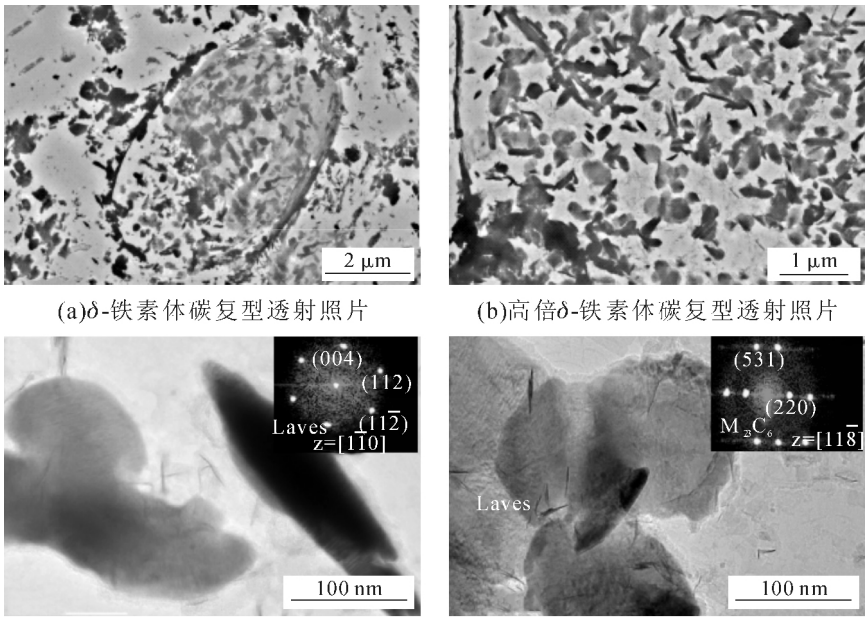
晶界和回火马氏体板条界分布，由图 4(c)、(d)背散射图片可知，沿原奥氏体晶界和马氏体板条界分布的析出相相同。

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 $M_{23}C_6$ 型碳化物。

## 2.2　讨论

试验钢经 1 050 ℃×1 h 空冷淬火 +580 ℃×2 h 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 $M_6C$ 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




(a)δ-铁素体碳复型透射照片　(b)高倍δ-铁素体碳复型透射照片

(c)$M_{23}C_6$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 $M_6C$ 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 $M_6C$ 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 $M_{23}C_6$ 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：

[1] 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 ZG1Cr10MoWVNbN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.

技术资料邮购

《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