● 试验研究 Experimental Research ●
DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.11.001

Al 对铁素体耐热钢析出相影响的模拟计算

赵嫚嫚,秦 森,冯 捷,代永娟,国 栋
(河北科技大学 材料科学与工程学院,河北 石家庄 050000)

摘 要:在 T92 耐热钢成分基础上对其进行优化,利用 Thermo-Calc 热力学软件计算了试验钢的平衡析出相,重点研究了 Al 元素对耐热钢析出物的影响规律。结果表明,当 Al 含量小于 4%时,Al 对 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相的析出量影响较小,但会提高 Laves 相和 $M_{23}C_6$ 相的开始析出温度;Al 对 Z 相的影响较大,当 Al 含量小于 4%时,Z 相析出量与开始析出温度都有所下降,而 Al 含量为 4%时几乎不析出 Z 相;Al 对 σ 相的影响也较为明显,Al 对 σ 相的析出量及开始析出温度影响比较复杂,但当 Al 含量为 4%时几乎无 σ 相析出。

关键词:Thermo-Calc 软件;铁素体耐热钢;平衡相图;析出相
中图分类号:TG142.73 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2019)11-1137-04

Simulation Calculation of the Effect of Al on Precipitate Phase of Ferritic Heat Resistant Steel

ZHAO Manman, QIN Sen, FENG Jie, DAI Yongjuan, GUO Dong
(School of Materials Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050000, China)

Abstract: Optimized on the composition of T92 heat resistant steel, the equilibrium precipitation phase of test steel was calculated by Thermo-Calc thermodynamics software, and the influence rule of Al on the precipitates of the heat-resistant steel was emphatically studied. The results show that when Al content is less than 4%, Al has little effect on the precipitation of Laves phase and $M_{23}C_6$ phase, but increases the initial precipitation temperature of Laves phase and $M_{23}C_6$ phase; Al has a great influence on Z phase, when Al content is less than 4%, both the precipitation amount and the initial precipitation temperature of Z phase decrease, and when Al content is more than 4%, almost no Z phase is precipitated; The influence of Al on the formation of a σ phase is also obvious. The influence of Al on the number of σ phases and the initial precipitation temperature is complex, but when the content of Al is 4%, there is almost no σ phase precipitation.

Key words: Thermo-Calc software; ferritic heat-resistant steel; equilibrium phase diagram; precipitated phase

T92 钢于 20 世纪 80 年代末由日本开发,其主要合金元素为 9Cr-0.5Mo-1.8W。T92 钢的主要用途是应用到制作蒸汽温度最高可达到 600 ℃的火力发电机组锅炉的过热器,以及再过热器管道[1]。“十五”期间,我国开始建设属于我们自己的超超临界发电机组,并成功研制出了国产 T92 钢。在钢中加入 Al 之后,Al 会与 Fe、Ni 发生反应,使钢中形成一些具有优良性能的有序金属间化合物[2]。因为该种有序金属间化合物的原子排列较为复杂,且其键结合较强;同无序合金相比较而言,其自扩散系数非常低,这样便可使得该钢种具有较高的蠕变抗力,高温强度更高[3,4]。另外,Al 元素可以提高合金的高温抗氧化性,使其可在温度更高、环境更为恶劣的气氛下服役[5]。

为研究 Al 对铁素体耐热钢析出相的影响,进一步优化 T92 耐热钢成分,本文利用 Thermo-Calc 软件对不同 Al 含量的铁素体耐热钢进行了平衡相图的计算与模拟,为析出相的研究提供参考。

1 材料成分与计算方法

在研究 Al 对铁素体耐热钢的热力学析出相影响时,利用 Thermo-Calc 热力学计算软件及相应的 TCFE6 热力学数据库,采用单一变量的原则对 T92 钢以及四组试验钢进行热力学模拟与计算[6]。本文模拟所用的四组试验钢分别在 T92 钢的成分基础上加入质量分数 w (%) 分别为 0.2、0.4、2.0、4.0 的

收稿日期:2019-03-04
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51474085,51874116)
作者简介:赵嫚嫚(1993-),女,河北石家庄人,硕士生.研究方向:高铝铁素体耐热钢析出相热力学研究.电话:15631137287,E-mail:ZMM9979@163.com
通讯作者:国 栋(1974-),河北石家庄人,副教授,博士.研究方向:高品质耐热钢夹杂物的研究.电话:18031833712,E-mail:guodongbill@126.com

表1 T92钢的化学成分 w(%)
Tab. 1 Chemical composition of T92 steel

Ni	Mn	Si	S	P	Cr	Mo	V	W	Nb	B	C	N	余量
0.22	0.45	0.37	0.002	0.009	8.91	0.38	0.20	1.53	0.06	0.003 7	0.11	0.053	Fe

Al,T92 钢的合金成分如表 1 所示。计算时,参照状态为 1 000 K 和 101 325 Pa，计算温度为摄氏温度(℃),合金元素按照质量百分数输入,整个体系物质的量为 1 mol。

2 计算结果与分析

2.1 T92 钢平衡相组成

首先得到 T92 钢各相析出量与析出温度关系,如图 1 所示。在 100~1 100 ℃时,T92 钢中主要析出相有 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相、Z 相和 σ 相，这与蔡黎胜[7]对 T/P92 钢析出相的实验研究结果相符。其中 Z 相、$M_{23}C_6$ 相、Laves 相、σ 相依次析出，开始析出温度分别为 954.62、908.70、689.56 和 428.30 ℃。本文主要讨论 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相及 Z 相、σ 相的析出规律。

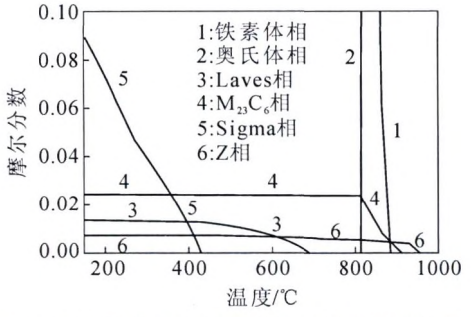


图 1 T92 耐热钢各相析出量与析出温度关系
Fig.1 Precipitated phase quantities and temperature of T92 heat resistant steel

图 2 为 T92 钢中 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相及 Z 相、σ 相的组成成分。由图 2 的结算结果可知:T92 钢中 Laves 相的主要成分为 Fe、W、Cr、Mo，不含 V 和 Nb,与王学等[8]的实验结果吻合很好;$M_{23}C_6$ 相的主要成分为 Cr、Fe、C、Mo、W,且 Cr 含量较大,与王学等[8]的实验结果相符;Z 相的主要成分为 N、Cr、V、Nb、Fe;σ 相的主要成分为 Fe、Cr、Mn、Si，且 Fe、Cr 含量较大,在罗照银[9]等的实验中也得到了证实。随着温度的降低,σ 相中 Fe、Mn 的含量有所降低,Cr、Si 的含量增加。

2.2 Al 对铁素体耐热钢析出相的影响

图 3 为钢中 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相及 Z 相、σ 相析出情况随温度变化的关系曲线。可以看出,Al 含量变化对 Z 相、σ 相析出影响较为明显,对 Laves 相及 $M_{23}C_6$ 相的影响较小,这与 Yamamoto[10]等的研究结果具有很好的一致性。

从图 3(a)可以看出,Al 含量为零时,Laves 相析出温度区间为 147.49~689.56 ℃;Al 含量为 0.2% 时,Laves 相几乎不析出;Al 含量 w (%) 分别为

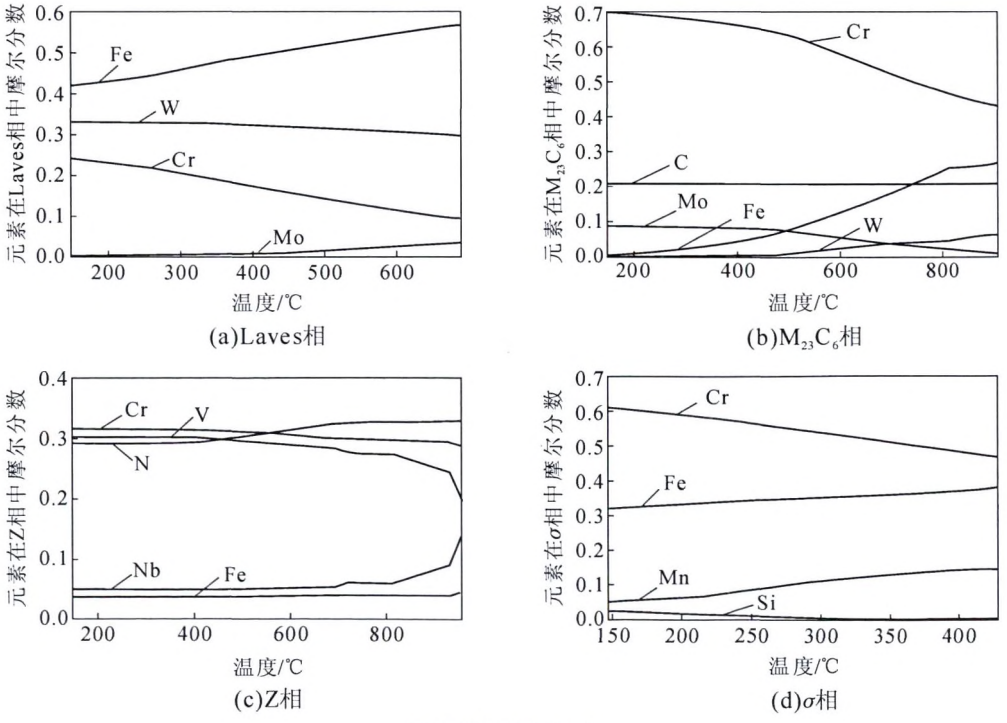


图 2 T92 钢相组成
Fig.2 Phase composition of T92 steel

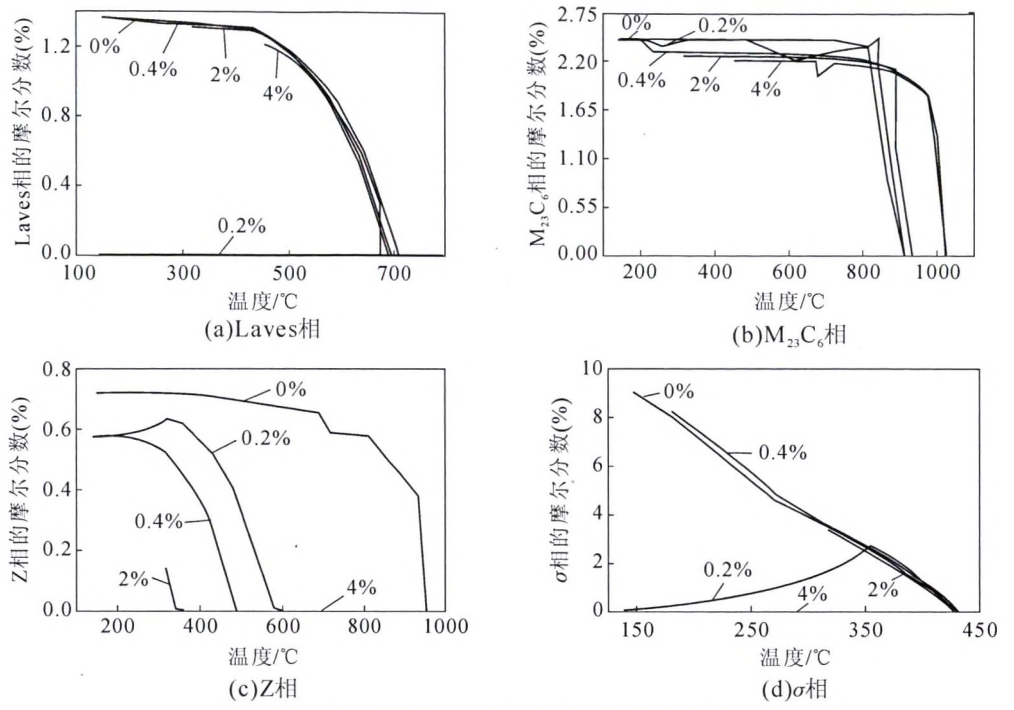


图 3 Al 对试验钢中 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相、Z 相、σ 相的影响

Fig.3 Effect of Al in text steel on Laves phase, $M_{23}C_6$ and Z phase, σ phase

0.4、2.0、4.0 时，Laves 相析出温度区间分别为181.29~695.28 ℃、317.68~706.95 ℃、454.07~677.23 ℃，可见析出温度区间逐渐变窄；当 Al 含量分别为 0%、0.4%、2.0%时，Laves 相开始析出温度从 689.56 ℃升高至 706.95 ℃；Al 含量为 4%时，开始析出温度下降至 677.23 ℃。从图 3(a)也可以看出，Laves 相析出量随着 Al 的增加逐渐降低。Al 含量为零时，在 147.491 ℃下 Laves 相析出量最大（1.370%）；Al 含量为 4%时，在 454.072 ℃下 Laves 相析出量减少至 1.215%。

从图 3(b)可以看出，Al 含量 w(%)分别为 0、0.2、0.4、2.0、4.0 时，$M_{23}C_6$ 相的析出温度区间分别为 147.49~908.70 ℃、140.00~909.58 ℃、181.29~931.43 ℃、317.68~1 022.36 ℃、454.07~1 023.42 ℃，即 $M_{23}C_6$ 相的开始析出温度呈现出逐渐上升的趋势。908.70 ℃时，$M_{23}C_6$ 相开始析出；随着 Al 含量的增加，$M_{23}C_6$ 相的开始析出温度由 908.70 ℃升高至 1 023.42 ℃，而最大析出量由 2.464%减少至 2.224%。其中，Al 含量为零时，在 476.803 ℃下 $M_{23}C_6$ 相析出量最大(2.464%)；Al 含量为 4%时，在 454.072 ℃下 $M_{23}C_6$ 相析出量减少至 2.224%。

从图 3(c)可以看出，Al 含量 w(%)分别为 0、0.2、0.4、2.0 时，Z 相的析出温度区间分别为 147.49~954.62 ℃、140~600 ℃、181.29~488.28 ℃、317.68~363.15 ℃，可见析出温度区间逐渐变窄。当 Al 的加入量≤2%时，开始析出温度呈逐渐下降的趋势，且最大析出量由 0.719%减少至 0.142%。其中，Al 含量为 0%时，在 147.491 ℃下 Z 相析出量最大(0.719%)；Al 含量为 2%时，在 317.683 ℃下 Z 相析出量减少至 0.142%；但加入 4%的 Al 时，几乎无 Z 相析出。

从图 3(d)可以看出，Al 含量 w(%)分别为 0、0.2、0.4、2 时，σ 相的析出温度区间分别为 147.49~428.30 ℃、140~432.37 ℃、181.29~432.78 ℃、317.68~426.93 ℃。即当 Al 的加入量≤0.4%时，σ 相的开始析出温度有所上升，且最大析出量由 9.02%降低至 2.71%，后增加至 8.25%；当加入 2%的 Al 时，σ 相的开始析出温度有所降低(低至 426.93 ℃)，且最大析出量降低至 3.37%；当加入 4%的 Al 时，几乎不析出 σ 相。

在铁素体耐热钢中，Laves 相是非常重要的析出相[11]，它能阻止亚晶界的迁移，并且还可以使得铁素体钢在高温下的蠕变速率得到有效降低[12]、抑制再结晶晶粒的粗化[13]，但大量 Laves 相的析出会增加钢的脆性。钢中细小 $M_{23}C_6$ 相的析出可以阻碍晶界滑移，产生晶界强化[14]，并通过弥散强化来提高耐热钢的强度与高温蠕变性能[15,16]；但若有大量 $M_{23}C_6$ 相析出，会使晶界强度降低，还会扩大贫碳区[17]，促进 σ 相的形成，使钢的断裂模式由韧性断裂转变成为脆性断裂[18]。若钢中大量析出 Z 相，会导致出现贫 VN 区域，进而降低钢的蠕变性能[19]；σ 相是一种有害相，它会削弱合金中 Cr、W、Mo 等固溶强化元素的固溶强化作用，使合金性能降低[20,21]。

从文中计算结果得知，加入 4%Al 可使得耐热

钢中 Laves 相、$M_{23}C_6$ 相的析出量降低，有效避免了钢的脆性转化；加入 4%Al 时，钢中几乎无 Z 相、σ 相析出，避免了钢中有害相的析出。计算结果与文献[7-10]中实验结果具有较好的吻合，证明了计算结果的可靠性。因此，要将以 T92 为基础的铁素体耐热钢中 Al 含量控制在 4%左右。

3　结论

(1)在 200~1 000 ℃的降温过程中，T92 钢中主要平衡析出相的析出顺序为：Z 相＞$M_{23}C_6$ 相＞Laves 相＞σ 相。不同温度下，Al 含量变化对 Z 相、σ 相析出影响较为明显，对 Laves 相及 $M_{23}C_6$ 相的影响较小。

(2)在铁素体耐热钢中，为了保证良好的使用性能，应尽量将 Al 控制在 4%左右。

参考文献：

[1] 王双宝. T92 锅炉钢抗高温性能及其微观组织表征[D]. 长沙：湖南大学，2009.

[2] 黄健康，何翠翠，石玗，等. 铝/钢异种金属焊接接头界面 Al-Fe 金属间化合物生成及其热力学分析 [J]. 吉林大学学报 (工学版)，2014，44(4):1037-1041.

[3] LIU Zhiyuan, LA Peiqing, ZENG Li. Effects of aluminum on microstructure of HP40 [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2007,14(1):373-377.

[4] 马雪微，张建飞，郝文纬，等. 电弧熔炼态 NiAl-V 合金的组织演变及力学性能 [J]. 稀有金属材料与工程，2018，47(11):3528-3535.

[5] 宋伊，喇培清，孟倩，等. Al 对铸造 310S 不锈钢组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金，2018，38(6):592-595.

[6] Hellweg A, Diedenhofen M, Huniar U, et al. thermocalc — A poor man's approach to computational thermochemistry [J]. Journal of Computational Chemistry,2012,33(8):881-886.

[7] 蔡黎胜. 复相分离技术的 P92 钢相分析应用研究 [D]. 武汉：武汉大学，2013.

[8] 王学，李勇，任遥遥，等. Laves 相析出对 P92 钢合金元素再分布的影响[J]. 金属学报，2014，50(10):1203-1209.

[9] 罗照银，李静媛. S32760 超级双相不锈钢中 σ 相的析出规律[J]. 材料热处理学报，2015，36(4):110-115.

[10] Yamamoto Y, Brady M P, Santella M L, et al. Overview of Strategies for High-Temperature Creep and Oxidation Resistance of Alumina-Forming Austenitic Stainless Steels [J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2011, 42(4):922-931.

[11] Stein F, Palm M, Saut hoff G. Structure and stability of Laves phases.Part I.critical assessment of factors controlling Laves phase stability[J]. Intermetallics,2004,12(7):713-720.

[12] Fujio Abe. Effect of fine precipitation and subsequent coarsening of Fe_2W Laves phase on the creep deformation behavior of tempered martensitic 9Cr-W steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A,2005,36(2):321-332.

[13] 韩梅. Mn12Ni2MoTi(Al)钢中 Laves 相析出规律对材料的影响[D]. 长沙：湖南大学，2018.

[14] 郭岩，侯淑芳，周荣灿. 晶界 $M_{23}C_6$ 碳化物对 IN 617 合金力学性能的影响[J]. 动力工程学报，2010，30(10):804-808.

[15] 谭永生. 9Cr-1Mo 型铁素体耐热钢组织退化的机理研究 [D]. 西安：西安工程大学，2016.

[16] Buzziehelli G, Anelli E. Present Status and PersPeetives of European Research in theField of Advanced Structural Steels [J]. ISIJ International, 2002,42(12):1354-1363.

[17] 牟春华，杨征，赵新宝，等. 超超临界锅炉用 HR3C 耐热钢的研究进展[J]. 热加工工艺，2018，47(2):23-27, 32.

[18] 任涛林，王辉亭，文道维，等. 晶界析出碳化物 M23C6 对护环用奥氏体不锈钢 1Mn18Cr18N 力学性能的影响 [J]. 大电机技术，2014(3):44-49.

[19] 张凯强. 马氏体耐热不锈钢析出相的热力学/动力学计算和优化研究[D]. 鞍山：辽宁科技大学，2018.

[20] 裴玉冰，王天剑，范华. Nimonic105 合金成分对析出相的影响[J]. 东方汽轮机，2013(4):48-54.

[21] 孟凡国，孔胜国，李维，等. K488 合金平衡相的热力学计算[J]. 航空材料学报，2018，38(1):40-46.

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