

正火温度对13Cr4Ni马氏体不锈钢 高强韧的影响

张璐¹, 王培², 张玉妥^{1,2}, 刘功梅³

¹沈阳理工大学, 辽宁 沈阳

²中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳

³三峡精工能源投资有限公司, 浙江 杭州

收稿日期: 2022年11月23日; 录用日期: 2022年12月21日; 发布日期: 2022年12月28日

摘要

13Cr4Ni马氏体不锈钢为水轮机转轮用材料, 常用的热处理工艺为正火 + 两次高温回火, 两次回火的目的是为了获得逆变奥氏体, 在满足一定强度条件下具有良好的冲击性能。随着工况环境日益复杂, 要求材料具有高的强度。本文采用950℃~1050℃正火 + 200℃低温回火处理工艺, 目的是在满足低温冲击性能的同时获得高强度。利用OM、SEM、XRD等研究了不同正火温度加低温回火工艺对13Cr4Ni马氏体不锈钢高强度的影响规律。结果表明: 热处理后13Cr4Ni马氏体不锈钢的室温组织为全马氏体组织, 无明显析出相; 经过950℃~1050℃正火 + 200℃回火后, -40℃的冲击断口形貌无明显差别, 均为韧性断裂; 随着正火温度的升高, 晶粒逐渐变大, 而位错密度逐渐降低; 950℃正火 + 200℃回火试验钢的屈服强度和延伸率最高, 三种工艺下的低温冲击功相差不大。

关键词

13Cr4Ni钢, 正火温度, 显微组织, 力学性能

Effect of Normalizing Temperature on High Strength of 13Cr4Ni Martensitic Stainless Steel

Lu Zhang¹, Pei Wang², Yutuo Zhang^{1,2}, Gongmei Liu³

¹Shenyang Ligong University, Shenyang Liaoning

²Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning

³Three Gorges Seiko Energy Investment Co. LTD., Hangzhou Zhejiang

Received: Nov. 23rd, 2022; accepted: Dec. 21st, 2022; published: Dec. 28th, 2022

Abstract

For 13Cr4Ni martensitic stainless steel, the traditional heat treatment process is normalizing and adding two high temperature tempering, the purpose of two tempering is to obtain stable inverter austenite, and then get good impact performance, so the two tempering temperatures are selected in the two-phase zone, which makes the tensile property be relatively low. Using 950°C~1050°C normalizing + 200°C low temperature tempering process, the purpose is to obtain higher strength at the same time, keep the low temperature impact performance above 100 J. The influence of different normalizing temperature and low temperature tempering process on the high strength of 13Cr4Ni martensitic stainless steel was studied by OM, SEM and XRD. The results show that the microstructure of 13Cr4Ni stainless steel after heat treatment is full martensite structure without obvious precipitate at room temperature. After normalizing at 950°C ~1050°C and tempering at 200°C, the impact fracture morphology of -40°C has no obvious difference, and all of them are ductile fracture. With the increase of normalizing temperature, the grain size increases gradually, while the dislocation density decreases gradually. The yield strength and elongation of the steel tested by 950°C normalizing + 200°C tempering are the highest, and the low temperature impact work of the three processes has little difference. Therefore, the comprehensive mechanical properties of 950°C normalizing + 200°C tempering are better.

Keywords

13Cr4Ni Steel, Normalizing Temperature, Microstructure, Mechanical Properties

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由于不可再生资源的匮乏,自然资源的利用越来越重要,而水力发电是目前最为成熟的发电技术。水轮机转轮作为水力发电机组的核心部件之一,所用材料的选择尤为重要。早期转轮材料曾用铸铁,20世纪30年代起逐渐选用碳钢、合金钢,自60年代以来开始选用不锈钢[1][2][3]。经过多年探索13Cr4Ni马氏体不锈钢成为了目前制造水轮机转轮的主要材料之一。

13Cr4Ni马氏体不锈钢是以Cr13型钢为基础发展而来的[4]。其目的是为了改善Cr13型钢的焊接性能、低温冲击性能以及耐腐蚀性能。由于13Cr4Ni马氏体不锈钢具有高强度、高韧性以及良好的服役性能,一经问世就被广泛应用于发电、海上石油、石化等行业的水轮机、阀体、泵壳、叶轮、高压管道等[5][6]。因此国内外对13Cr4Ni马氏体不锈钢的冶炼、铸造以及后续的热处理过程进行了深入研究。耿承伟[7]等研究表明该材料热处理工艺一般为正火后加两次高温回火,而低于临界点温度(A_{c1})回火时,显微组织基本不变。

传统13Cr4Ni马氏体不锈钢的热处理工艺是为了获得逆变奥氏体,从而使冲击性能大大提高。一次回火后逆变奥氏体的热稳定性和机械稳定性都比较差,而经过两次回火可以提高逆变奥氏体的含量及稳定性,使其在室温下稳定存在,从而提高冲击韧性。随着服役工况越来越复杂,对13Cr4Ni钢的强度要求也越来越高,传统工艺下的拉伸强度已经明显不足,但冲击性能过剩。对于13Cr4Ni马氏体不锈钢,Ni当量和Cr当量的比值过小将会产生高温铁素体,严重影响材料的冲击性能。因此本文所用材料在国

标的基础上适当提高了碳含量，并加入了少量的氮元素，一方面可以提高材料的强度，另一方面 C、N 是强烈的奥氏体化稳定元素，可以提高实验用钢的 Ni 当量，通过控制 Ni 和 Cr 当量比，使其不产生高温铁素体。此外通过改变热处理工艺来探究不同正火温度下材料的显微组织和力学性能变化，并采用低温回火工艺来保证材料的高强度。

2. 实验材料与方法

2.1. 实验材料

本实验所用材料为 13Cr4Ni 马氏体不锈钢，采用 VIF-200 型真空感应加热炉熔炼而成，对浇注后的铸锭进行锻造，锻造工艺为 1150℃ 保温 6 小时，始锻温度 1150℃，终锻温度 950℃，三墩三拔后，形成截面尺寸为 $\Phi 9$ mm 的圆棒，锻后空冷，采用光谱法测定其主要化学成分见表 1。

Table 1. Chemical composition of experimental steel (mass fraction, %)

表 1. 实验钢的化学成分(质量分数, %)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N
0.068	0.39	0.67	13.23	4.25	0.57	0.022

2.2. 实验方法

将锻后的圆棒切割成 $11 \times 11 \times 70$ mm 的长条，在 SXL-1200C 型箱式电阻炉中进行热处理。对于 13Cr4Ni 马氏体不锈钢，奥氏体化温度过低组织不均匀，而温度过高会导致晶粒异常长大，严重影响其性能，因此正火温度选择 950℃~1050℃，加热速率为 300℃/h，冷却方式均为空冷，具体工艺见表 2。将热处理之后的试样加工成标准拉伸和冲击试样。

Table 2. Heat treatment process

表 2. 热处理工艺

编号	热处理工艺
1#	950℃ × 2 h 正火 + 200℃ × 3 h 回火
2#	1000℃ × 2 h 正火 + 200℃ × 3 h 回火
3#	1050℃ × 2 h 正火 + 200℃ × 3 h 回火

对不同热处理工艺的试样按照 GB/T 228.1-2010《金属材料拉伸试验第 1 部分：室温试验方法》，应用 TSE504D 万能试验机检测室温拉伸性能，按照 GB/T 229-2020《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》，应用 SANS-ZB2452-C 冲击试验机检测-40℃夏比冲击吸收能量。

试样经磨抛后，采用 5 g 三氯化铁 + 50 ml 盐酸 + 100 ml 水进行腐蚀，分别使用 Olympus 光学显微镜和 FEI Inspect F50 扫描电子显微镜观察不同热处理工艺下的显微组织与断口形貌；对磨抛后的试样进行晶界腐蚀，所用试剂为 1 g 高锰酸钾 + 10 ml 硫酸 + 90 ml 水，将试样浸泡在该试剂中，置于恒温水浴锅中保温 40 min，水浴温度为 65℃，之后在显微镜下观察原奥晶界，为了便于统计，使用 Photoshop 软件描绘晶粒边界，并利用 Image-Pro Plus 6.0 软件统计晶粒的平均直径；试样经磨抛后用质量分数为 10% 的高氯酸酒精电解抛光去除试样表面应力，采用日本 RigaKU 株式会社 SmartLab 型 X 射线衍射仪测量不同工艺下的衍射峰半高宽，并利用 Williamson-Hall [8] (WH) 方法计算不同热处理制度的位错密度。

3. 实验结果分析

3.1. 力学性能测试

不同热处理状态下的力学性能见表 3。根据力学性能结果, 三种热处理状态下的抗拉强度和 -40°C 冲击功变化不大, 1#、2#、3#试样的抗拉强度分别为 1245 MPa、1235 MPa、1248 MPa, 冲击功分别为 131 J、144 J、137 J, 但 1#样品的屈服强度、延伸率更高, 分别达到了 1034 MPa、18.8%。

Table 3. Mechanical properties of different heat treatment processes

表 3. 不同热处理工艺的力学性能

编号	$R_{p0.2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)	KV_2 (J)
1#	1034	1245	18.8	71.5	131
2#	964	1235	17.3	71.5	144
3#	977	1248	18	69.5	137

三种试样在 -40°C 下的冲击断口形貌如图 1 所示。与较高的冲击功相对应, 三者的断裂方式皆为韧窝断裂, 且韧窝大小相对均匀。一方面, 由于 13Cr4Ni 马氏体不锈钢碳含量很低, 该钢又具有良好的抗回火性能, 经过 $950^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 正火 + 200°C 回火之后, 只会消除部分残余应力, 并无脆性相析出, 未发生回火脆性; 另一方面, 各向异性板条对裂纹扩展的阻碍作用大于各向同性板条[9]。在 $950^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 正火处理, 材料发生马氏体相变时, 生成的马氏体板条变体取向随机分布, 极大地阻碍了裂纹的扩展; 此外, 马氏体存在各种边界, 当裂纹扩展到马氏体板条边界、板条束边界时, 需要更大的裂纹扩展功才能使裂纹继续向前扩展。因此经 200°C 回火后保证高强度的同时, 还兼具良好的冲击性能。

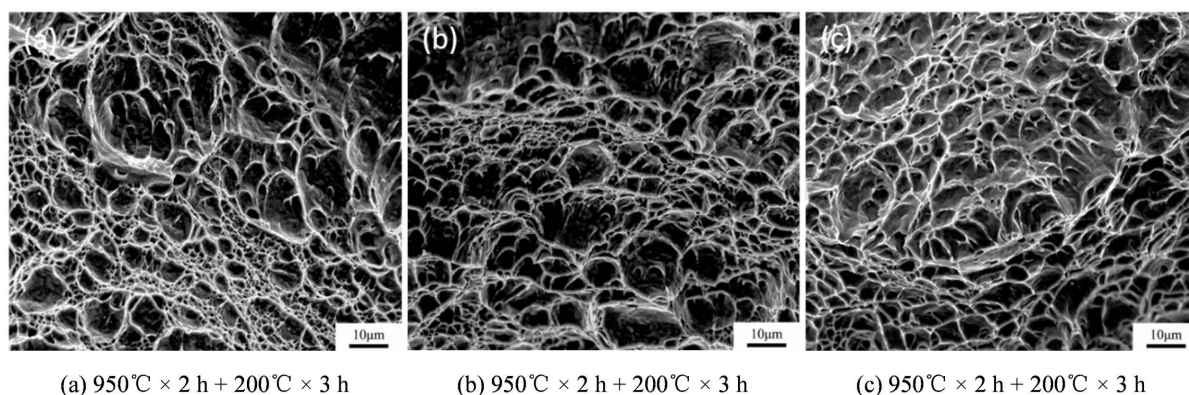


Figure 1. Impact fracture morphology under different heat treatment processes

图 1. 不同热处理工艺下冲击断口形貌

3.2. 显微组织

图 2 为三种工艺下的金相和扫描图片。从图中可以看出, 经过 $950^{\circ}\text{C}\sim 1050^{\circ}\text{C}$ 正火 + 200°C 回火之后, 13Cr4Ni 马氏体不锈钢的室温组织均为板条状马氏体, 这是因为该钢种马氏体相变结束温度高于室温, 因此, 在空冷至室温时, 奥氏体全部转变为马氏体。由于碳含量很低, 因此在低温回火时并无碳化物析出。此外, 随着正火温度的改变, 原始奥氏体晶粒大小、马氏体板条束以及板条都发生变化。金相图中颜色差异是不同区域耐腐蚀性不同所造成。

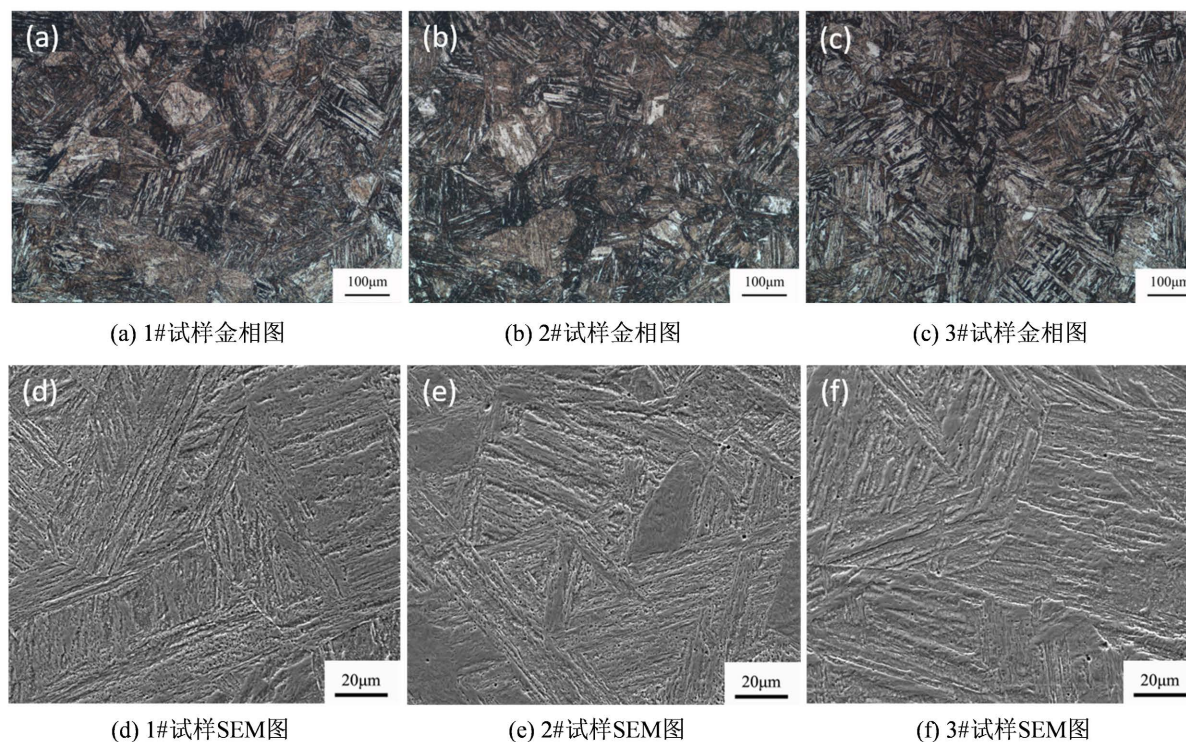


Figure 2. Microstructure under different heat treatment processes

图 2. 不同热处理工艺下的显微组织

与沉淀硬化型马氏体不锈钢不同, 13Cr4Ni 马氏体不锈钢的高强度主要来源于马氏体的高密度位错, 在低温回火时并无沉淀硬化相, 因此位错密度是影响其性能的主要原因之一。其次, 晶粒的大小对材料的整体性能也有很大影响。故对不同热处理工艺下的位错密度和晶粒大小分别进行了计算与统计。

图 3 为三种样品的 XRD 衍射图谱, 从图中可知, 13Cr4Ni 不锈钢经过不同热处理后室温下几乎没有残余奥氏体, 而回火温度低于 A_{c1} , 因此在回火过程中也不会产生逆变奥氏体, 可认为该钢经正火加低温回火后室温组织为全马氏体组织。

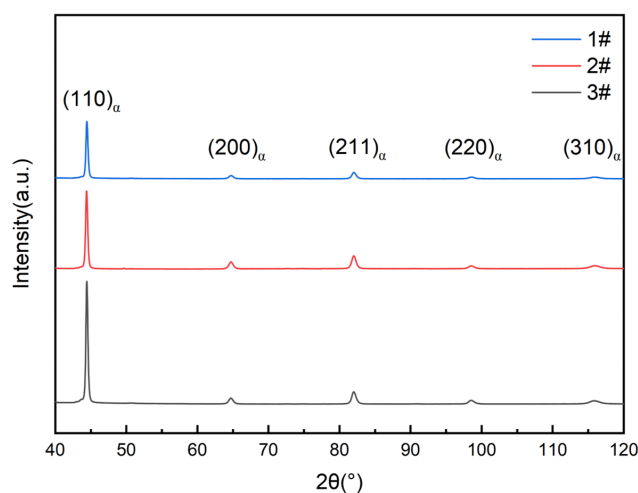


Figure 3. X-ray diffraction pattern

图 3. X 射线衍射图谱

利用 WH 法计算不同热处理状态下的位错密度, 根据 XRD 衍射结果算出平均有效微应变 e , 公式如下:

$$\delta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda \approx 2e \sin \theta_{hkl} / \lambda \quad (1)$$

式中 δ_{hkl} 为不同衍射峰的宽化量, θ_{hkl} 为不同衍射峰所对应的衍射角, λ 为 X 射线的波长(0.154056 nm)。以 $\delta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda$ 和 $2 \sin \theta_{hkl} / \lambda$ 为坐标作图, 线性拟合之后所得直线的斜率即为平均有效微应变 e , 如图 4 所示。

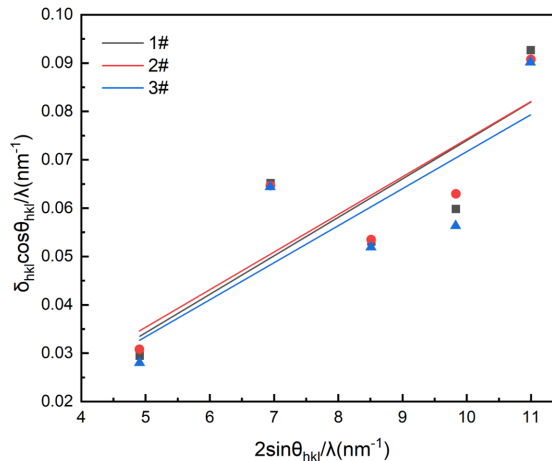


Figure 4. $\delta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda$ and $2 \sin \theta_{hkl} / \lambda$ fitting graphs

图 4. $\delta_{hkl} \cos \theta_{hkl} / \lambda$ 和 $2 \sin \theta_{hkl} / \lambda$ 拟合图

Williamson 和 Smallman [10]认为对于体心立方结构的金属, 位错密度 ρ 可用下式计算:

$$\rho = 14.4e^2 / b^2 \quad (2)$$

式中 b 为柏氏矢量(0.248 nm)。通过计算, 1#样品的位错密度最高, 为 $1.498 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$, 3#样品的位错密度最低, 为 $1.388 \times 10^{16} \text{ m}^{-2}$ 。

利用高锰酸钾+硫酸水溶液对三种试样进行晶界腐蚀, 在光学显微镜下观察原奥氏体晶粒, 如图 5 所示。经过统计, 1#、2#、3#样品的晶粒大小分别为 $47 \mu\text{m}$ 、 $53 \mu\text{m}$ 、 $62 \mu\text{m}$, 与 2#和 3#试样相比 1#试样晶粒更细小。晶粒越细, 晶界就越多, 可以阻碍位错运动和裂纹的扩展, 而材料发生屈服的根本原因是位错的大面积开动, 1#样品不仅位错密度高, 而且位错运动的阻力更大, 因此, 晶粒和位错的共同作用使得 1#样品的综合力学性能更优。

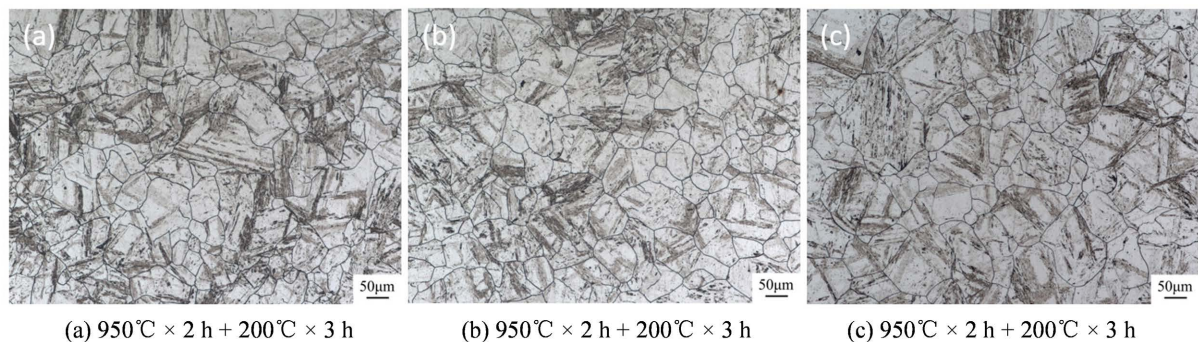


Figure 5. Grain size under different heat treatment processes

图 5. 不同热处理工艺下的晶粒大小

4. 实验结果分析

1) 13Cr4Ni 马氏体不锈钢经(950℃~1050℃)正火 + 200℃低温回火处理, 显微组织均为板条马氏体, 无明显析出相; 随着正火温度的升高, 晶粒逐渐长大。在塑性变形过程中, 晶粒越细小, 对位错运动的阻碍越强烈, 另一方面, 为了协调变形, 晶粒会发生多滑移, 此时位错相互交割, 使强度提高。

2) 随着正火温度的升高, 位错密度逐渐降低。950℃正火 + 200℃回火时, 由于位错密度最高, 在位错运动的过程中更容易形成位错塞积, 使试样的加工硬化程度提高, 从而提高了屈服强度。

3) 13Cr4Ni 马氏体不锈钢正火加低温回火工艺, 材料仍保持较高的强度和良好的冲击性能, -40℃冲击功保持在 100 J 以上。950℃正火 + 200℃回火后 13Cr4Ni 钢的综合力学性能好, 达到了高强韧性匹配。

基金项目

工业强基工程项目(No. TC190A4DA/35)。

参考文献

- [1] 贺元. 水轮机叶片制造技术综述[J]. 东方电气评论, 2008, 22(4): 19-25.
- [2] 卢治义, 吴冬梅. 大型水轮机转轮的制造与发展[J]. 大型铸锻件, 1990(4): 84-89.
- [3] 钟惠仙. 电站设备用钢的发展[J]. 大型铸锻件, 1993(2): 32-35.
- [4] 宋蕾, 赵岭, 高云保, 等. ZG06Cr13Ni4Mo 不锈钢的强韧化研究现状[J]. 铸造, 2021, 70(11): 1259-1264.
- [5] Bilmes, P.D., Solari, M. and Llorente, C.L. (2001) Characteristics and Effects of Austenite Resulting from Tempering of 13Cr-NiMo Martensitic Steel Weld Metals. *Materials Characterization*, **46**, 285-296. [https://doi.org/10.1016/S1044-5803\(00\)00099-1](https://doi.org/10.1016/S1044-5803(00)00099-1)
- [6] Wang, C., Ma, R., Zhou, Y., et al. (2021) Effects of Rare Earth Modifying Inclusions on the Pitting Corrosion of 13Cr4Ni Martensitic Stainless Steel. *Journal of Materials Science & Technology*, **93**, 232-243. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.014>
- [7] 耿承伟, 何树生, 于波. ZG0Cr13Ni4Mo 马氏体不锈钢研制[J]. 物理测试, 1992(4): 13-25.
- [8] Williamson, G.K. and Hall, W.H. (1953) X-Ray Line Broadening from Filed Aluminium and Wolfram. *Acta Metallurgica*, **1**, 22-31. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)
- [9] Zackay, V.F., Wood, W.E., Goolsby, R.D., et al. (1972) Untempered Ultra-High Strength Steels of High Fracture Toughness. *Nature-Physical Science*, **236**, 108-168. <https://doi.org/10.1038/physci236108b0>
- [10] Williamson, G.K. and Smallman, R.E. (1956) Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum. *Philosophical Magazine*, **1**, 34-46. <https://doi.org/10.1080/14786435608238074>