

两相区热处理过程中回转奥氏体的形成规律 及其对 9Ni 钢低温韧性的影响 *

杨跃辉 蔡庆伍 武会宾 王 华

(北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083)

摘 要 通过 XRD 测定了 9Ni 钢中的回转奥氏体含量, 并采用 EBSD 技术观察其在基体上的分布, 研究了两相区热处理后回转奥氏体含量、分布及其稳定性的变化以及这些因素对 9Ni 钢低温韧性的影响. 结果表明: 经过两相区处理后, 9Ni 钢的低温韧性有不同程度的改善, 其中两相区处理温度为 650 °C 时, -196 °C 的冲击功最高, 达到 177 J, 此时测得的回转奥氏体含量也最多, 达到 10.15%, 表明回转奥氏体含量对 9Ni 钢的低温韧性有重要的影响. EBSD 结果则表明: 经两相区处理, 回转奥氏体不仅在晶界和板条束界形成, 也在晶内的板条界上形成, 因此即便在其含量低于淬火 + 回火处理的条件下, 9Ni 钢的低温韧性也有明显提高, 证明回转奥氏体的分布也是影响 9Ni 钢低温韧性的一个主要因素. 对稳定性的分析显示, 在本文的工艺条件下, 回转奥氏体的稳定性均未达到最佳.

关键词 9Ni 钢, 两相区热处理, 回转奥氏体, 低温韧性

中图分类号 TG166.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)03-0270-05

FORMATION OF REVERSED AUSTENITE AND ITS EFFECT ON CRYOGENIC TOUGHNESS OF 9Ni STEEL DURING TWO-PHASE REGION HEAT TREATMENT

YANG Yuehui, CAI Qingwu, WU Huibin, WANG Hua

Research Institute of Metallurgical Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: YANG Yuehui, Tel: (010)62332598, E-mail: hbyangyuehui@163.com

Supported by National Key Technologies R&D Program of China (No.2006BAE03A06)

Manuscript received 2008-08-26, in revised form 2008-12-01

ABSTRACT The changes of amount, distribution and stability of reversed austenite and their effects on the cryogenic toughness of 9Ni steel treated by two-phase region heat treatment were studied with XRD and EBSD. It is found that the cryogenic toughness of the 9Ni steel treated by two-phase region heat treatment is more excellent than that of the one treated by quenching and tempering (QT). When temperature of two-phase region is 650 °C, the most excellent impact toughness is observed and the impact energy at -196 °C reaches to 177 J, at the same time the amount of reversed austenite increases to 10.15%, which indicates that the amount of austenitic has important effect on the cryogenic toughness of 9Ni steel. Results of EBSD show that most of the reversed austenite in the steel treated by QT distribute along the grain boundary, but in the steel treated by two-phase region heat treatment the austenites distribute uniformly along all kinds of boundaries, especially also along the lath martensite boundary in the grain, so the cryogenic toughness can be also improved even the amount of austenitic is lower than that in the steel treated by QT process. The stability analysis of reversed austenite shows that the optimized stability can not be observed under the conditions provided in this work.

KEY WORDS 9Ni steel, two-phase region heat treatment, reversed austenite, cryogenic toughness

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目 2006BAE03A06

收到初稿日期: 2008-08-26, 收到修改稿日期: 2008-12-01

作者简介: 杨跃辉, 男, 1980 年生, 博士生

9Ni 钢是一种在深冷环境下使用的低温用钢, 在世界范围内被广泛用作液化天然气储罐 (liquid nature gas, 简称 LNG) 用钢, 因此对其低温韧性的要求极为严格. 目前, 普遍认为回火过程中形成的回转奥氏体对其低温韧性

有重要的影响^[1-4]。同时,研究也发现淬火态的 9Ni 钢在 $\alpha + \gamma$ 相区保温一段时间并冷却后再进行回火(简称两相区热处理),可以显著提高其低温韧性。张弗天等^[5,6]对两相区处理温度为 670 °C 的情况进行了研究,认为回转奥氏体含量、分布及其稳定性都可以影响 9Ni 钢的低温韧性,但并未涉及两相区保温温度对上述因素的影响。因此对两相区热处理影响 9Ni 钢低温韧性机理的认识尚不全面。

电子背散射衍射(EBSD)技术可同时获得材料的组织形貌、结构与取向等信息^[7]。本文借助该技术分析了回转奥氏体在 9Ni 钢基体上的分布状况,通过测定钢中的回转奥氏体含量,结合微观组织观察,研究了两相区热处理对回转奥氏体分布状态、含量及其稳定性的影响,讨论了影响 9Ni 钢低温韧性的主要因素。

1 实验方法

实验用钢采用真空感应炉冶炼,最终轧成 15 mm 厚钢板,化学成分(质量分数,%)为: C 0.036, Si 0.10, Mn 0.70, Ni 9.02, Mo 0.096, P 0.0068, S 0.005。采用德国巴赫 DIL-805A 膨胀仪测定的实验用钢加热时 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的转变开始温度 A_{c1} 为 640 °C,转变终了温度 A_{c3} 为 725 °C。因此热处理规程为: 800 °C 保温 1 h,水冷 +650 °C (670, 700 °C) 保温 1 h,水冷 +570 °C 回火 1 h,水冷;为便于分析与比较,还制定了如下淬火 + 回火(QT)规程: 800 °C 保温 1 h,水冷 +570 °C 回火 1 h,水冷。QT 工艺的研究表明,此条件下回转奥氏体含量、稳定性和钢的低温韧性均达到最佳。

从经过热处理的样品上切取金相试样,经研磨、抛光后,用 6%—7%(体积分数)的硝酸酒精溶液侵蚀,在扫描电镜(SEM)上观察微观组织。采用 X 射线衍射(XRD)法测定回转奥氏体含量。样品经研磨、机械抛光后,在 3%HF+28%H₂O₂+69%H₂O 的溶液中抛光 1—2 min。XRD 在日本理学 D/MAX-rB 型旋转阳极 X 射线衍射仪上进行。实验参数为: CuK α , 电压 40 kV, 电流 150 mA, 步宽为 0.02°。选择奥氏体 200, 220 两条衍射线和马氏体 200, 211 两条衍射线进行扫描,计算时将所测量的 4 条衍射线进行排列组合,共 4 对,分别计算回转奥氏体量,取其算术平均值作为最终结果。

2 实验结果与讨论

2.1 两相区热处理对 9Ni 钢低温韧性的影响

图 1 给出了不同热处理条件下 9Ni 钢中的回转奥氏体含量及低温韧性。可以看出,经 650 °C 的两相区处理后,回转奥氏体含量高达 10.15%,远高于常规 QT 处理的 4.47%, -196 °C 时的冲击功也由 QT 处理的 127 J 升至 177 J;随两相区处理温度的升高,回转奥氏体量下降,当处理温度达到 700 °C 时,测得的回转奥氏体含量仅为 2.34%,而 -196 °C 时的冲击功则在处理温度为 670 °C 时达到最低,700 °C 时又有所上升。

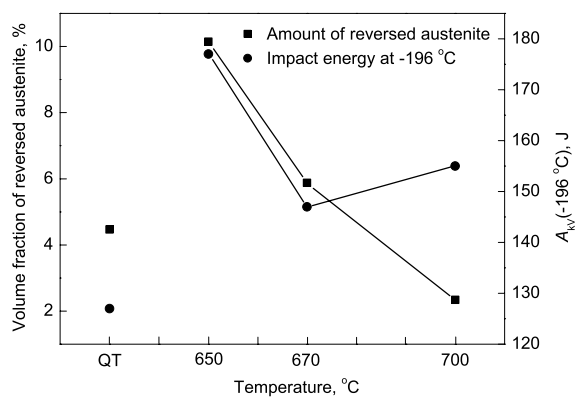


图 1 不同热处理条件下 9Ni 钢中的回转奥氏体含量及低温韧性
Fig.1 Amounts of reversed austenite and cryogenic toughnesses of 9Ni steel treated by QT (800 °C/1 h, water cooling+570 °C/1 h, water cooling) and treated by two-phase region heat treatment (800 °C/1 h, water cooling+650 °C (670, 700 °C)/1 h, water cooling+570 °C/1 h, water cooling)

2.2 两相区热处理后的组织

图 2 给出了不同条件热处理后 9Ni 钢的显微组织。可以看出,其组织基本为板条马氏体,但在基体上分布着数量不等的亮衬度区。分析认为这些亮的区域由回转奥氏体和水冷过程中生成的淬火马氏体两部分组成,在扫描电镜下难以将它们准确区分开,但淬火马氏体受侵蚀后只能部分保留下来,故其遗留物分布不均匀,存在的位置也比较散乱;而回转奥氏体的分布比较规则,主要分布在原奥氏体晶界、板条束界或板条之间。图 2a 为 QT 处理后的组织,亮衬度区呈断续的块状,多分布于马氏体板条束界上,而位于板条之间的很少,衍射结果表明组织中有 4.47% 的回转奥氏体;650 °C 两相区处理后,板条之间分布着大量线状的亮衬度区,此时测得的回转奥氏体达到 10.15%(图 2b);670 °C 两相区处理后,亮衬度区的分布没有产生大的变化,仍多存在于板条之间,但此时回转奥氏体量降为 5.88%(图 2c);两相区处理温度升至 700 °C 后,组织为不同取向且规则排列的马氏体板条,只有少量的亮衬度区存在于板条之间,此时回转奥氏体量仅为 2.34%(图 2d)。

2.3 两相区热处理对回转奥氏体含量的影响

图 1 表明,两相区处理温度为 650 °C 时回转奥氏体含量最高,低温韧性也达到最佳,其它工艺下回转奥氏体量较低,低温韧性也相对较差,但两者之间并不严格遵循这一规律,因此回转奥氏体含量是影响 9Ni 钢低温韧性的主要因素之一。图 1 还显示,随两相区处理温度的升高,回转奥氏体含量逐步下降,原因在于:两相区处理温度越高,保温期间生成的奥氏体也就越多,但由于这些奥氏体不能富集足够的 C, Ni, Mn 等稳定自身的元素,因此在水冷时又转变为马氏体;而在后续的回火过程中,奥氏体之前存在过的地方更适宜回转奥氏体的形核与长大,致使回

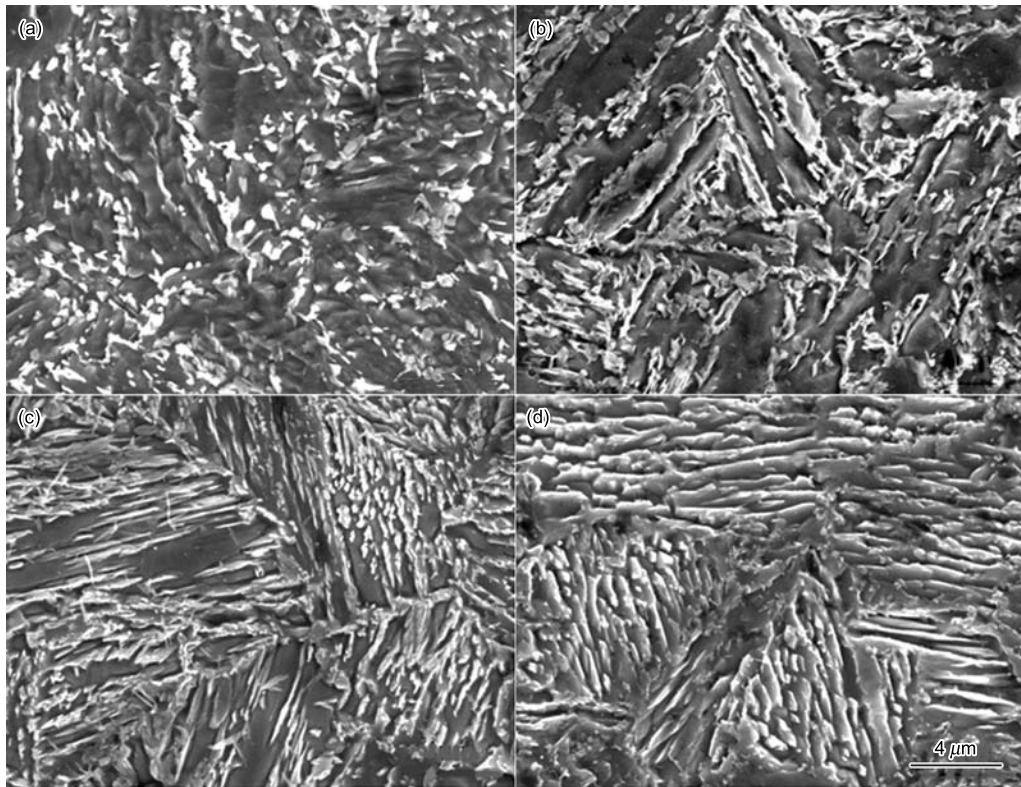


图 2 QT 处理与两相区热处理后 9Ni 钢的组织

Fig.2 SEM images of 9Ni steel treated by QT (a), and two-phase region heat treatment at 650 °C (b), 670 °C (c) and 700 °C (d), consisted of lath martensites (dark zones) and mixes of reversed austenite and quenched martensite (bright zones)

转奥氏体大量生成,但稳定性较差,在水冷过程中易于发生相变,最终导致测得的回转变奥氏体量减少。

两相区保温后再回火有利于回转变奥氏体形成的原因有以下 2 个方面: (1) 两相区保温并水冷后,组织中残留了少量的奥氏体(称为剩余奥氏体),在此后的回火过程中可以直接作为核心长大,不需要重新形核而耗能,提高了转变效率,促进了回转变奥氏体的形成; (2) 两相区保温期间,由于温度较高, C, Ni, Mn 等溶质原子能够以较快的速度向奥氏体中扩散,这部分奥氏体在随后的水冷过程中大多会重新转变为马氏体,造成新生马氏体的溶质原子浓度高于原始马氏体,在回火过程中,这部分富集于新生马氏体中的溶质原子只需经过较短距离的扩散就能偏聚于回转变奥氏体内,有利于回转变奥氏体的长大。而对于 QT 工艺,由于温度较低,回火期间主要发生 C 的扩散,且扩散距离较长,导致回转变奥氏体的形核与长大都相对较慢。

为进一步说明,制定了如下的热处理规程: 800 °C 保温 1 h, 水冷 +700 °C 保温 1 h, 水冷 +570 °C 回火 0.5 h, 水冷; 800 °C 保温 1 h, 水冷 +570 °C 回火 0.5 h, 水冷。结果显示: 前者的回转变奥氏体含量为 3.48%, 高于回火 1 h 时的含量 (2.34%), 表明回火 1 h 时回转变奥氏体的稳定性已经较低, 确有一部分在水冷过程中又发生了相变; 而后者则没有奥氏体生成, 证明两相区热处理能够促进回转变

奥氏体的生成, 故回火时间可以相应缩短, 显然文中开始所定的两相区热处理规程并不是最佳的工艺。

2.4 两相区热处理对回转变奥氏体分布的影响

为观察回转变奥氏体在基体上的分布, 采用 EBSD 技术对不同热处理条件下的样品进行了分析, 结果见图 3。其中, 扫描步长为 0.5 μm, 红色点状物为扫描到的回转变奥氏体, 此结果与图 1 中回转变奥氏体含量的变化规律符合的很好, 与 QT 处理相比, 经过 650 °C 的两相区处理后回转变奥氏体明显增多, 随两相区保温温度上升至 670 和 700 °C, 其含量又有所下降。从分布状况来看, QT 处理后, 回转变奥氏体绝大多数沿原奥氏体晶界和板条束界分布, 见图 3a; 经两相区处理后, 回转变奥氏体不但在晶界形成, 而且也存在于晶内的部分区域, 见图 3b—d。图中晶粒内部的红色和蓝色细线分别代表取向差为 10—15° 和 5—10° 的小角度晶界, 晶内的回转变奥氏体多分布于其上, 表明经过两相区处理后, 晶内的板条界上也生成了部分回转变奥氏体, 使其分布变的更加弥散、均匀。

对图 3 中所示的回转变奥氏体进行统计, 计算分布于晶内的回转变奥氏体所占的比例, 结果见表 1。可见, QT 处理后, 绝大多数回转变奥氏体在晶界形成, 晶内形成的回转变奥氏体所占的比重仅为 9.8%。经过两相区处理后, 回转变奥氏体在基体上的分布状况发生较大的变化: 两相区处理温

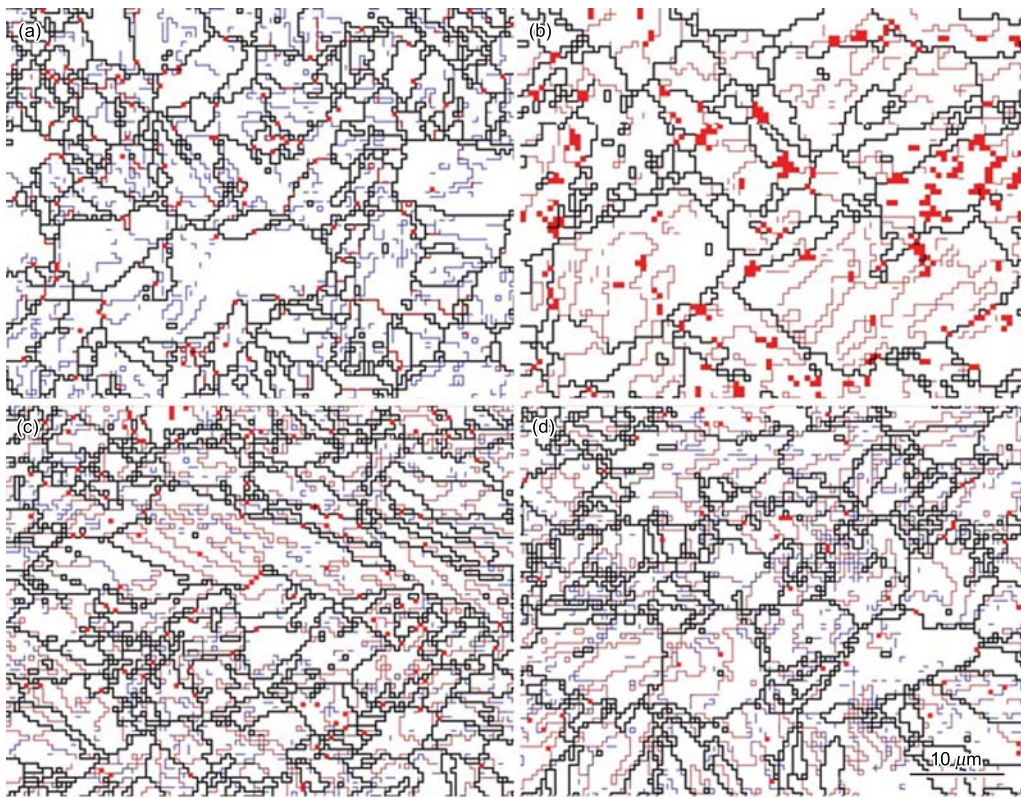


图 3 EBSD 测得的不同热处理条件下回转奥氏体在基体上的分布

Fig.3 EBSD measured distributions of reversed austenite in matrix after QT treatment (a) and two-phase region heat treatment at 650 °C (b), 670 °C (c) and 700 °C (d), the red points represent austenite in matrix, the red lines represent the low angle grain boundaries between 10—15° and the blue lines represent the low angle grain boundaries between 5—10°

表 1 回转奥氏体形成位置的统计结果

Table 1 Statistic results of the precipitation site of the reversed austenite in the 9Ni steel treated by QT, and two-phase region treatment at different temperatures

Process	Site		Total Intragranular/	
	Intragranular	Intergranular	Total	Total, %
QT	13	120	133	9.8
650 °C	140	181	281	43.6
670 °C	55	156	211	26.1
700 °C	33	55	88	37.5

度为 650 °C 时, 回转奥氏体在基体上的分布更加均匀, 晶内所占的比重达到了 43.6%; 升温至 670 和 700 °C 时, 晶内回转奥氏体所占的比例分别为 26.1% 和 37.5%, 也高于 QT 处理时的比例, 但此时回转奥氏体含量与 QT 工艺相比并未显著增加 (甚至低于 QT 工艺). 可见, 两相区处理后回转奥氏体在基体上分布的均匀化是 9Ni 钢低温韧性改善的原因之一.

2.5 两相区热处理对回转奥氏体稳定性的影响

为分析回转奥氏体的稳定性, 采用 XRD 分别测定了水淬至室温以及水淬至室温后在液氮中保温的样品中的

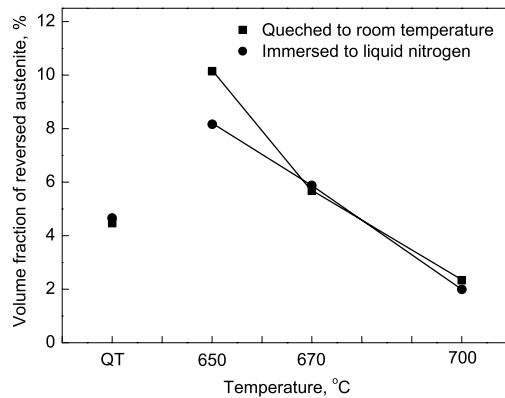


图 4 XRD 测量的热处理后 9Ni 钢中的回转奥氏体含量

Fig.4 XRD measured changes of the amount of reversed austenite after different heat treatments

回转奥氏体含量, 如图 4 所示. 可以看出, 经 650 °C 两相区热处理的样品在液氮中保温后, 回转奥氏体含量明显下降, 图中显示约有 20% 发生了相变, 这部分不稳定的回转奥氏体将使 9Ni 钢的低温韧性恶化 [8,9]; 而经过 670 和 700 °C 两相区处理的样品, 在液氮中保温后, 回转奥氏体含量没有明显的变化, 甚至出现经液氮保温后测得的含量高于液氮保温之前的情况, 这与实际不符, 因此有理由相信, 在回转奥氏体量较少的情况下, 采用上述方法不能真实

反映其稳定性. 原因在于: 当回转变奥氏体总量较少时, 即便同样有 20% 的回转变奥氏体发生了相变, 其绝对量也是较小的, 而直接法计算奥氏体含量的过程复杂, 且存在诸多假设条件, 导致总的误差较大, 故当奥氏体含量差距较小时, 采用该方法无法区分, 因此需从其它角度来分析回转变奥氏体的稳定性.

作者在之前的工作中发现, 在回转变奥氏体含量较低的情况下, 即使其中只有很少一部分发生了转变 (甚至通过 XRD 无法测定), 其 C 含量也会有明显的改变. C 是回转变奥氏体中主要的稳定化元素之一, 因此尝试从 C 含量变化的角度来分析回转变奥氏体的稳定性, 奥氏体的 C 含量可用下式计算^[10]:

$$\omega = (a_{\gamma} - 3.547)/0.046$$

式中, ω 为奥氏体的含碳量 (质量分数, %), a_{γ} 是奥氏体的点阵常数, 由 XRD 谱测定.

上述方法虽不能精确确定回转变奥氏体内的含 C 量, 但计算过程只涉及奥氏体衍射峰峰位的变化, 可以很好地反映回转变奥氏体中 C 含量的变化趋势, 结果见图 5. 可以看出: 在液氮中保温之前, 经两相区处理后回转变奥氏体的含 C 量与 QT 处理相比变化并不明显, 而在液氮中保温后, 随两相区处理温度的升高其 C 含量逐步上升, 致使两条曲线有不同程度的分离, 这也表明按照上述工艺回转变奥氏体的稳定性并没有达到最佳, 其中仍有部分稳定性较差, 在低温下再次转变为马氏体, 因此通过调整热处理工艺 9Ni 钢的低温韧性仍有提高的空间.

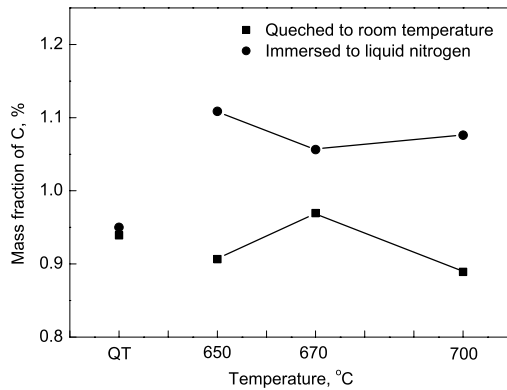


图 5 XRD 测量的热处理后 9Ni 钢中回转变奥氏体的 C 含量
Fig.5 XRD measured changes of the carbon content in reversed austenite after different heat treatments

3 结论

(1) 经过 650 °C 的两相区热处理后, 9Ni 钢中回转变奥氏体的含量较高, 此时其低温韧性也达到最佳, 表明回转变奥氏体含量与 9Ni 钢的低温韧性有密切关系.

(2) 经过两相区保温后, 在回火期间回转变奥氏体的形核与长大更易于进行, 回火时间可相应缩短, 回火时间过长, 回转变奥氏体稳定性下降, 不利于 9Ni 钢低温韧性的改善.

(3) 与 QT 工艺相比, 经过两相区热处理后, 回转变奥氏体不仅在原始奥氏体晶界和马氏体板条束界形成, 而且也存在其内部的板条界上, 分布更加弥散、均匀, 有利于 9Ni 钢低温韧性的改善.

(4) 当回转变奥氏体含量较低时, 仅通过低温处理前后其含量的差异并不能有效地说明其稳定性的高低, 此时依靠回转变奥氏体点阵常数及其 C 含量的变化能够更准确地反映奥氏体在低温下的转变.

参考文献

- [1] Fultz B, Kim J I, Kim Y H, Kim H J, Fior G O, Morris J W. *Metall Trans*, 1985; 16A: 2237
- [2] Fultz B, Morris J W. *Metall Trans*, 1985; 16A: 2251
- [3] Lei M, Guo Y Y. *Acta Metall Sin*, 1989; 25: 13
(雷 鸣, 郭蕴宜. 金属学报, 1989; 25: 13)
- [4] Nakada N, Syarif J, Tsuchiyama T, Takaki S. *Mater Sci Eng*, 2004; A374: 137
- [5] Zhang F T, Jiang J, Song J X, Han C. *Acta Metall Sin*, 1986; 22: 169
(张弗天, 姜 健, 宋建先, 韩 慈. 金属学报, 1986; 22: 169)
- [6] Zhang F T, Wang J Y, Guo Y Y. *Acta Metall Sin*, 1984; 20: 405
(张弗天, 王景颀, 郭蕴宜. 金属学报, 1984; 20: 405)
- [7] Yang P. *Electron Backscattered Diffraction Technology and Application*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 3
(杨 平. 电子背散射衍射技术及其应用. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 3)
- [8] Zhang F T, Lou Z F, Ye Y G, Li D Y. *Acta Metall Sin*, 1994; 30: 239
(张弗天, 楼志飞, 叶裕恭, 李端义. 金属学报, 1994; 30: 239)
- [9] Fultz B, Kim J I, Kim Y H, Morris J W. *Metall Trans*, 1986; 17A: 967
- [10] Jing C N, Wang Z C, Han F T. *Met Heat Treat*, 2005; 30(2): 26
(景财年, 王作成, 韩福涛. 金属热处理, 2005; 30(2): 26)