

Cr—Mo 钢的回火脆性及其评定

杨海林 罗义英 杨秀芹

(河南省城建高等专科学校)

摘要 本文简述了影响 Cr—Mo 钢回火脆性的各种因素,介绍了步冷脆化处理工艺和 Cr—Mo 钢回火脆性的评定方法。

关键词 Cr—Mo 钢 回火脆性 评定

Temper Brittleness of Cr—Mo Steel and Its Evaluation

Yang Hailing, Luo Yiying and Yang Xiuqin

(City Construction Higher Learning Training School of Henan Province)

Abstract This paper briefly describes various factors affecting temper brittleness of Cr—Mo steel, introduces step cooling embrittling treatment process and evaluation method with respect to temper brittleness of Cr—Mo steel.

Keywords Cr—Mo Steel, Temper brittleness, Evaluation

1 前言

为满足抗氢腐蚀和高温性能的要求,国内外在石油化工、火电设备中大量使用 Cr—Mo 钢。一般在低于 455℃ 时采用 1Cr0.5Mo、1.25Cr0.5Mo 和 2.25Cr1Mo 钢;高于 455℃ 时采用 3Cr1Mo 钢。

回火温度升高,一般使钢的强度、硬度下降,塑性、冲击韧性上升,但有一些钢在一定温度回火时,冲击韧性比在较低温度回火时反而下降,即出现称为回火脆性的脆化现象。大多数中碳合金结构钢在 250~400℃ 和 500~650℃ 范围内回火及回火后缓冷,均出现这种韧性降低现象,称前者为第 1 类回火脆性,后者为第 2 类回火脆性。此外,钢在 400~600℃ 长期服役(时效)后所出现的脆化现象也属于第 2 类回火脆性。

通常与压力容器的制造、使用有关的实际回火脆化问题,可区别为以下两类:

1.1 在制造过程中,由回火处理或焊后热处理温

度冷却,在冷却过程中所产生的脆化。

1.2 长期在回火脆化温度范围内使用而发生的脆化。

前者主要发生在 Ni—Cr 型或 Ni—Cr—Mo 型高强度钢等脆化倾向比较显著的材料上,而后者主要发生在 Cr—Mo 钢上。

本文仅讨论 Cr—Mo 钢的回火脆性(第 2 类回火脆性)及其评定。

2 影响回火脆化敏感性的因素

2.1 化学成分

大量实验研究表明,产生回火脆性的根本原因是合金钢在一定温度回火、回火后冷却或时效过程中 P、Sn、Sb 和 As 等有害元素在奥氏体晶界处偏聚,降低了 Fe 原子在晶界处的结合力,当材料经受冲击或拉伸时,界面能已下降的晶界处很容易首先开裂,如果材料的晶内韧性好,裂纹就容易沿晶界扩展,造成沿晶断裂。其中 P 是最能增强回火脆化敏感性的元素,Sn 次之,Sb 和 As 的

影响较小。因此,降低钢的回火脆化敏感性的根本方法是尽量降低 P、Sn、Sb 和 As 等有害元素在钢中的含量。

合金元素的加入不同程度地增加了钢的回火脆化敏感性。如各合金元素对 2.25Cr1Mo 钢回火脆化量的影响见表 1。

表 1 各合金元素对 2.25Cr1Mo 钢回火脆化量的影响

元素(0.01%)	C	Si	Mn	Cr	Mo
效应	4.3	1.5	1.3	0.8	0.7

碳含量(0.085%~0.167%)对 2.25Cr1Mo 钢回火脆化的影响最大,但为保证获得良好的组织及综合性能,碳含量通常在 0.15%以下;Si、Mn 能促进钢中的 P 在晶界发生偏聚,增加回火脆化敏感性,故应控制其总量;合金元素 Mo(0.5%~0.7%)在一定时间内有吸附 P 形成化合物的作用(如形成 Mo₃P),从而减少 P 在晶界处的偏聚,降低钢的回火脆性。但 Mo 又是较强的碳化物形成元素,在长期时效中形成富 Mo 的 M₂C 碳化物要比 Mo-P 化合物稳定的多,因而回火脆化的程度是受 Mo 在碳化物形成过程中的扩散速度所控制。Cr 也是较强的碳化物形成元素,只有将钢中的含 Cr 量控制在含 Mo 量的一倍以上时,才能促进富 Cr 碳化物的稳定性而抑制 M₂C 碳化物的形成,提高钢中 Mo 的固溶量,从而在一定程度上抑制回火脆化的发生。钢中加入能阻止富 Mo 碳化物的其它强碳化物形成元素(如 V、Nb)也能在一定程度上抑制回火脆化的发生。

2.2 热处理

理想的热处理工艺是使零件整个断面的金相组织为均匀分布的细晶粒组织,获得最佳综合性能。粗大的奥氏体晶粒,使回火脆性增大,合适的奥氏体化温度是降低回火脆化敏感性,获得最佳综合性能的基础;加速冷却虽说降低了钢中先共析铁素体含量,增加了钢的回火脆化敏感性,但提高了强度和韧性,获得了较佳的综合性能,因此正火热处理的冷却速度是一个关键工艺;钢的回火脆化敏感性还受到脆化处理前的回火条件(包括

焊后热处理条件)的影响,根据渡边等人的报告,Pt 在 18.5~20.5×10³ 的条件下,钢的回火脆化敏感性高,Pt 无论大于该值或小于该值,其回火脆化敏感性都变小。

2.3 金相组织与 Cr-Mo 钢的回火脆化敏感性

常用的 Cr-Mo 钢主要包括 0.5Mo、1Cr-0.5Mo、1.25Cr0.5Mo、2.25Cr1Mo 和 3Cr1Mo 钢。这些钢由于所含主要合金 Cr、Mo 之间的配比不同及获得的金相组织不同,对回火脆化的敏感性亦不同。其中由于 2.25Cr1Mo 和 3Cr1Mo 钢的 Cr、Mo 含量较高,且多获得均匀分布的细晶粒贝氏体组织,故其回火脆化敏感性较高;因 1.25Cr0.5Mo 钢中的 Si 含量较高,金相组织为贝氏体加铁素体,故稍有回火脆化敏感性;而 0.5Mo 和 1Cr0.5Mo 钢的金相组织以铁素体为主,几乎没有回火脆化现象。

3 回火脆性的测定与评定

3.1 脆化当量系数

人们已经用了 80 余年的时间研究材料脆化问题,提出了预测焊缝金属脆化敏感性的关联系数(\bar{X})、预测材料脆化敏感性的 J 系数和脆化当量系数 K 来表示各种脆化元素的综合影响。

$$J = (\%Si + \%Mn)(\%P + \%Sn) \times 10^4$$

$$\bar{X} = (10 \times \%P + 5 \times \%Sb + 4 \times \%Sn + \%As) \times 10^2$$

$$K_1 = (2 \times \%Si + \%Mn) \times \bar{X}$$

$$K_2 = (2 \times \%Si + \%Mn + \%Cu + \%Ni) \times \bar{X}$$

其中 K₁、K₂ 系数分别适用于 2.25Cr1Mo 和 3Cr1Mo 钢

$$\text{技术要求:一般 } J \leq 150\%, \bar{X} \leq 15 \times 10^{-6}$$

$$\text{严格 } J \leq 100\%, \bar{X} \leq 10 \times 10^{-6}$$

目前在设计中把 Sn、Sb 和 As 等杂质元素的分析结果只作记录,不作为验收条件,而是考虑它们的综合影响。因此以上系数常作为初选判定回火脆化敏感性材料的方法。

3.2 回火脆性的测定与判别

测定材料对回火脆性的敏感程度,要对材料进行脆化处理。若材料对回火脆性敏感,则经脆化

后的 VTr54 (AKV 为 54J 时相应的转变温度) 值将比脆化处理前的有较大增加, 而 AKV 值将大幅下降。常用的脆化处理方法, 一是步冷脆化处理, 二是在 400℃ 以上某温度 (取决于实际工作温度) 进行时效脆化。两者相比, 后者要严格得多, 并且更能反映材料回火脆性的敏感程度, 但是评价 Cr—Mo 钢时, 处理周期达到 3~5 万小时, 通常仅用于材料研究。步冷脆化处理是针对回火脆化现象本质, 在 300~600℃ 的脆化温度区, 采用阶段冷却的方法, 可在一个较短的时间内, 使材料处于脆化状态。步冷处理虽不能很准确反映材料对回火脆性的敏感程度, 但由于步冷脆化与长期操作后的脆化有很好的关联性, 故对于工业生产中的检验已足够。

3.2.1 步冷脆化处理工艺

不同材料对回火脆性的敏感程度不同, 采用

的步冷处理工艺也不同。主要有以下几种:

3.2.1.1 Gould 处理工艺

材料加热至 593℃、保温 1h, 炉冷至 538℃、保温 15h, 炉冷至 524℃、保温 24h, 炉冷至 496℃、保温 48h, 炉冷至 468℃、保温 72h, 炉冷至 316℃ 出炉空冷。此种处理方式不很严格, 适用于对回火脆性较敏感的钢种。如 3.3Ni—Cr—Mo、2.25Cr—1Mo 及 3Cr—1Mo 钢。

3.2.1.2 美国 Socal 公司第一号处理工艺

材料加热至 593℃、保温 1h, 炉冷至 538℃、保温 15h, 炉冷至 524℃、保温 24h, 炉冷至 496℃、保温 60h, 炉冷至 468℃、保温 100h, 炉冷至 316℃ 出炉空冷。该处理方式较 Gould 处理严格, 适用于对回火脆性很敏感的钢种。目前广泛用于 2.25Cr—1Mo 及 3Cr—1Mo 钢。典型的步冷处理工艺曲线见图。

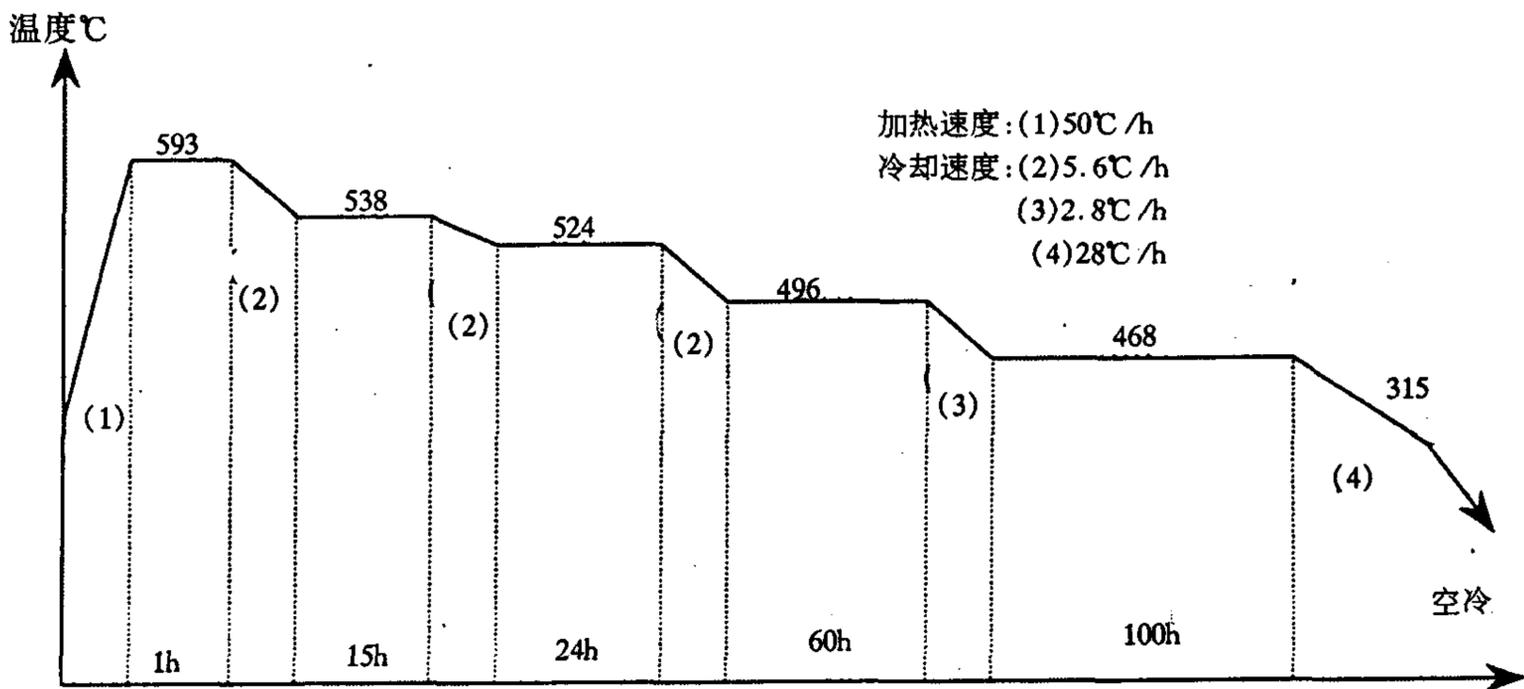


图 典型的步冷脆化工艺曲线

3.2.1.3 Swaminathan 处理工艺

材料加热至回火温度、保温 1h, 炉冷至 538℃、保温 15h, 炉冷至 510℃、保温 15h, 炉冷至 482℃、保温 24h, 炉冷至 468℃、保温 72h, 炉冷至 427℃、保温 100h, 炉冷至 399℃、保温 168h, 炉冷至室温。这是目前最为严格的步冷处理工艺, 常用于 1Cr—1Mo—V 钢。

3.2.2 回火脆性敏感程度的判别

判断 Cr—Mo 钢回火脆性敏感程度和有无回

火脆化倾向, 常将步冷处理和未经步冷处理的材料试样进行系列冲击试验, 分别测出 AKV 值为 54J 时相应的试验温度, 用下式判断材料有无回火脆化倾向。

$$V_{tr54} + \alpha \times \Delta V_{tr54} \leq 38^\circ\text{C}$$

式中:

V_{tr54} ——经最小焊后热处理后, AKV 为 54J 时相应的转变温度℃;

ΔV_{tr54} ——经最小焊后热处理加步冷处理

后,AKV 为 54J 时相应转变温度的增量℃;
 α ——考虑步冷脆化量和操作后实际最大脆化量之间偏差的一个系数。

上式满足要求时,说明材料无回火脆化倾向。

80 年代评定临氢反应器用 Cr—Mo 钢回火脆性的 α 系数为 1.5,90 年代的 α 系数为 2.5。由于步冷脆化与长期操作后的脆化有很好的关联性,而步冷脆化仅占产生长期失效后所预期的总脆化量的一部分,完全避免临氢反应器用 Cr—

Mo 钢回火脆化的公式为:

$$V_{tr54} + 3 \times \Delta V_{tr54} \leq 10^\circ\text{C}$$

4 某厂 Cr—Mo 钢回火脆性的检验结果

某厂评定 Cr—Mo 钢回火脆性的脆化处理工艺,采用的是目前国内广泛使用的美国 Socal 公司第一号处理工艺(图)。

某厂 Cr—Mo 钢回火脆性的检验结果见表 2。

表 2 某厂 Cr—Mo 钢回火脆性的检验结果

材料名称	厚度 mm	部位	初始韧性 J	步冷脆化韧性 J	V _{tr54} ℃	ΔV_{tr54} ℃	$V_{tr54} + 2.5 \times \Delta V_{tr54}$ (℃)
1Cr0.5MoSi	82	头	191、230、248	216、255、203	-66	-3	-73.5
		尾	188、209、231	210、179、194	-50	-2	-55
12Cr1MoR	14	头	244、230、225	214、234、219	-65	6	-50
	60	头	202、197、205	172、219、172	-50	3	-42.5
2.25Cr—1Mo	92	头	261、272、273	210、230、246	-73	10	-48
		尾	239、233、233	258、293、273	-50.5	7	-33
10CrMo910	80	头	293、292、292	283、288、288	-67	-1	-69.5
		尾	294、294、284	291、279、286	-65	-3	-72.5

由表 2 可知:某厂生产的 Cr—Mo 钢板,经最小焊后热处理和最小焊后热处理加步冷处理后都具有较高的初始韧性值,且数值相当。步冷前的 V_{tr54} 均小于 -50℃,步冷后与步冷前的 V_{tr54} 之差值 ΔV_{tr54} 较小, $V_{tr54} + 2.5 \times \Delta V_{tr54}$ 值远低于 $\leq 38^\circ\text{C}$ 要求。亦满足 $V_{tr54} + 3 \times \Delta V_{tr54} \leq 10^\circ\text{C}$ 的要求。说明该厂已掌握生产高温、抗氢用 Cr—Mo 钢有关成分设计、有害元素控制及冶炼技术、加热轧制控制、热处理工艺控制、回火脆性评定等关键技术。

5 结论

5.1 合理的成分设计、严格控制 P、Sn、Sb 和 As 等有害元素含量和适当的热处理工艺是获得 Cr—Mo 钢低回火脆性及最佳综合性能的基础。

5.2 工业生产中,常用步冷脆化法来评定材料的回火脆化倾向。应根据设计要求和材料对步冷脆化工艺的敏感性来合理选用 Cr—Mo 钢步冷脆化工艺及判定公式。

5.3 该厂生产的 Cr—Mo 钢具有低的回火脆性和良好的综合性能。