

硼和钒添加对 Cr-Mo 低合金钢步冷脆化倾向的影响

伞晶超

(辽宁装备制造职业技术学院, 辽宁沈阳 110161)

摘要: 2.25Cr1Mo钢是我国四代先进钠冷快堆热交换器主体结构材料, 因长期在中温环境服役, 第二类回火脆性是其失效形式之一, 因此掌握关键合金元素对该类钢的第二类回火脆性影响是实现其铸件或变形部件国产化制造的关键环节。作者采用真空感应炉、450型双辊可逆轧机制备添加B、V的2.25Cr1Mo钢板, 采用步冷处理试验方法研究了B、V添加对钢的第二类回火脆性倾向的影响。结果表明: P含量为0.05 wt.%~0.06 wt.%时, 2.25Cr1Mo钢的第二类回火脆性倾向大, 回火脆性程度敏感系数为达174 °C。0.004 8 wt.% B添加条件下, 钢的回火脆性程度敏感系数为166.9 °C, 回火脆性倾向并未得到明显改善。0.46 wt.% V添加条件下, 2.25Cr1Mo钢的热处理态冲击韧性和第二类回火脆性倾向均得到一定程度的改善, 其中回火脆性程度敏感系数为134 °C, 较未添加试验钢降低幅度为23%。

关键词: 2.25Cr1Mo钢; 第二类回火脆性; 步冷试验

作者简介:

伞晶超(1978-), 女, 硕士, 副教授, 研究方向为材料加工。电话: 13079216527, E-mail: 11848102@qq.com

中图分类号: TG142.74

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2023)

09-1135-05

基金项目:

辽宁省教育厅研究经费面上项目(LJKZ1284)。

收稿日期:

2022-09-30 收到初稿,

2023-07-29 收到修订稿。

2.25Cr1Mo钢是一种典型的压力容器用钢, 常被做成铸件或变形件, 应用十分广泛^[1-2]。该钢是一种以铬、钼为主要合金元素的低合金结构用钢, 其中铬主要作用是提高钢的强度, 但会显著增加第二类回火脆性; 钼可抑制杂质元素向晶界偏聚, 提高钢的抗第二类回火脆性能力, 两者结合使之成为一种典型的中温用钢^[3]。正因为如此, 该材料已相继被俄罗斯、美国、日本、德国等发达国家选为钠冷快堆蒸汽发生器的关键主体结构材料^[4-5]。随着我国第四代核电技术的发展, 我国示范快堆的蒸发器也选择该材料, 但受限国外技术封锁, 要求我国自主完成对2.25Cr1Mo钢的成分设计、部件制造等关键技术的掌握, 以实现关键材料和部件的国产化^[6]。目前, 我国正在建设单机容量600 MW的钠冷快堆示范工程并列入国家重大核能科技专项, 因此实现相关材料部件的国产化制造将具有极其重要的战略意义^[7]。在钠冷快堆运行实际工况条件下, 2.25Cr1Mo材料会长期(设计寿命40年)处于550 °C左右的中温温度, 但是该温度是第二类回火脆性敏感温度范围, 这给2.25Cr1Mo钢带来了严峻的考验^[8]。

大量研究表明^[8-14], 添加适宜的合金元素是改善钢第二类回火脆性的有效方法。为了探寻降低核用2.25Cr1Mo部件服役过程出现回火脆性的控制方法, 本文以2.25Cr1Mo钢为对象, 采用步冷试验方法, 考察了硼、钒添加的条件下2.25Cr1Mo钢的回火脆性倾向, 旨在为2.25Cr1Mo钢铸件和变形件国产化应用时组织、性能、稳定性控制提供有力的理论研究支撑。

1 试验材料和方法

采用50 kg真空感应熔炼炉制备硼和钒添加的2.25Cr1Mo试验钢。值得说明的是, ASTM-A387标准规定的2.25Cr1Mo钢P含量要求范围($\leq 0.035\%$)^[16], 本文中为了掌握B、V添加对材料第二类回火脆性的影响, 将钢中的P含量设计成高于该标准的数值, 即0.050wt.%~0.060wt.%。C、Cr、Mo等化学成分采用Spectro-Lab光谱分析仪进行测量, O采用TC-600氧氮分析仪测定, 具体化学成分如表1所示, 1#为基准

表1 材料化学成分
Table 1 Chemical composition of the steels

炉次	C	Cr	Mo	Mn	Ti	Ni	P	S	O	B	V
1 [#]	0.12	2.22	1.01	0.51	0.06	0.88	0.050	0.001 5	0.000 5		
2 [#]	0.12	2.26	1.02	0.51	0.06	0.88	0.056	0.001 3	0.000 3	0.004 8	
3 [#]	0.12	2.30	1.03	0.51	0.06	0.89	0.060	0.001 4	0.000 5		0.46

样、2[#]为硼添加试样、3[#]为钒添加试样。将铸锭切头去尾后锻造成尺寸（长×宽×高）为100 mm×60 mm×460 mm的钢坯。锻坯轧制在450型双辊可逆轧机上进行，将锻坯加热至1 100 ℃，保温1 h，开轧温度为950 ℃，终轧温度为1 000 ℃，轧制成厚度为15 mm板材。热处理制度为正火（930 ℃保温30 min，空冷）和回火（725 ℃保温2 h，空冷）。

为了评估试验钢的回火脆化倾向，根据ASTM-A387标准，对不同P含量试验钢进行步冷处理，具体包括对热处理过的样品进行最小焊后热处理（Min. PWHT）和最小焊后热处理（Min. PWHT）+步冷试验（SC）。最小焊后热处理制度为在690 ℃保温9 h，步冷试验的主要工艺路线如下图1所示。

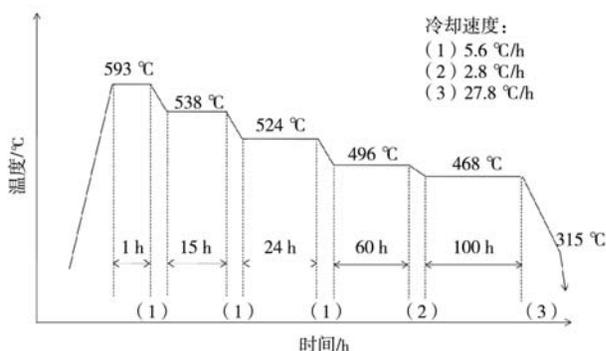


图1 步冷试验工艺图

Fig. 1 Step cooling test process diagram

对热处理态、最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理样品的冲击韧性进行测试，冲击试样取自垂直于板材轧制方向。热处理态测试的温度为室温，最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理的试样测试温度为-80 ℃、-60 ℃、-50 ℃、-40 ℃、-20 ℃、0 ℃、20 ℃、40 ℃、100 ℃等。利用SANS-ZBC2452-C型摆锤冲击试验机进行室温及低温冲击，选用JBS-300B型冲击试验机进行高温冲击试验，每个温度下的冲击试样至少为3个，然后求取平均值。依据ASTM-A387和GB/T 229—2007两种标准，评定试验钢的第二类回火脆性倾向。ASTM-A387标准是基于VTr54+ Δ Tr54数值进行评定，其中VTr54为最小焊后热处理后韧脆转变曲线中冲击功为54 J时对应的转变温度， Δ Tr54为最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理的冲击功为

54 J时对应转变温度的增加值。GB/T 229—2007标准是基于韧脆转变曲线的上平台的一半表示材料的韧脆转变温度，最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理两条曲线的韧脆转变温度之差表示材料的回火脆性倾向。

2 试验结果与分析

2.1 热处理态 2.25Cr1Mo 钢冲击韧性

表2是不同合金元素添加条件下热处理态2.25Cr1Mo冲击韧性测试结果。可以看出，0.0048 wt.% B和0.46 wt.% V添加对钢的冲击韧性影响并不相同。添加0.004 8 wt.% B对2.25Cr1Mo钢冲击韧性影响并不大，几乎处于同一水平。0.46wt.% V添加可明显提高2.25Cr1Mo钢的冲击韧性，提升幅度约为26%。值得说明的是，本文在选择硼、钒作为研究元素时，设计的含量主要是基于前人的一些研究结果^[8, 10-12]，从而将硼的添加量设置成微量，而钒添加量设置成相对较高含量。

表2 不同合金元素添加条件下热处理态2.25Cr1Mo冲击韧性测试结果

Table 2 Impact energy average values of the 2.25Cr1Mo samples with different alloy element additions

炉次	冲击吸收功/J			
	试样1	试样2	试样3	平均值±SD
1 [#]	211	188	194	198±25
2 [#]	192	187	177	185±33
3 [#]	241	245	262	249±45

2.2 B和V对2.25Cr1Mo钢步冷处理前后冲击性能的影响

表3为B和V添加对2.25Cr1Mo钢最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理后不同温度对应冲击吸收功平均数值的影响，图2是三种试样步冷处理后冲击功较步冷处理前的降低幅度计算结果。

由表3和图2可看出，无论是步冷处理前还是步冷处理后，随着温度的降低，三组试样的冲击功数值均随之降低，可以看出在-60~0 ℃范围内，冲击功降低幅度均处于较高水平（降低幅度均大于70%）。通常而言^[17-18]，对于一些具有体心立方或者某些密排六方结构

表3 试样步冷试验前后的冲击功平均值
Table 3 Impact energy average values of the samples before and after step cooling test

样品	-80 ℃	-60 ℃	-50 ℃	-40 ℃	-30 ℃	-20 ℃	0 ℃	20 ℃	40 ℃	100 ℃
1 [#] -步冷前	8.9	23.7	36.5	40.3	63.3	94.7	137	189.3	230	201
1 [#] -步冷后	2.0	2.3	3.7	4.0	6.3	5.3	12.3	33.7	68.7	131
2 [#] -步冷前	25.5	18.0	31.7	40.3	59.0	77.3	124.3	158.3	198	200
2 [#] -步冷后	2.3	3.0	3.4	8.1	9.4	8.8	25.5	30.8	63	136
3 [#] -步冷前	9.4	21.0	33.9	55.3	63.7	82.3	146.7	169	200	226
3 [#] -步冷后	2.7	5.2	6.2	9.2	12.5	20.9	34.7	46	90	152

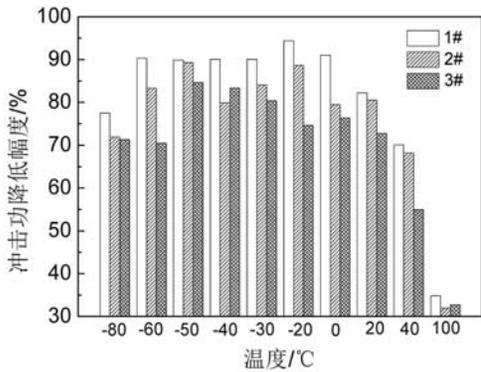


图2 试样步冷试验处理后冲击功降低幅度对比
Fig. 2 Comparison of impact energy reduction after step cooling test

的金属及合金，随着温度的降低，晶体结构位错滑移开动困难，导致材料屈服强度急剧升高，在某一温度屈服强度与断裂强度相等，从而会发生韧脆转变，这个温度被称之为韧脆转变温度。本文中的2.25Cr1Mo钢属于一种具有体心立方的铁素体低合金钢，因此必然会有韧脆转变现象。值得说明的是，本文中的三组试样在经过步冷处理后，各试样的冲击功均出现了较为明显的降低，结合前期试验结果认为^[16]，三组试样步冷前后冲击功变化均十分显著与钢中具有较高的P含量有关(0.05 wt.%~0.06 wt.%)。一般认为，较高的P含量在步冷处理过程中会偏聚在晶界或相界面，降低晶界或相界的结合力，从而致使材料的冲击韧性出现

明显降低。

对比发现，尽管2[#]和3[#]试样具有的P含量较1[#]试样相对高一些(二者分别为0.056 wt.%和0.06 wt.%)，但是可以看出，B和V添加后仍然在不同程度上提升了步冷脆化后的冲击吸收功数值(表3)。而且与各自步冷处理前相比(图2)，在-80~100 ℃温度范围内，B和V添加试样冲击吸收功的降低幅度也有了明显减少，且V添加试样步冷处理后冲击韧性较低程度较B添加试样更低。上述结果表明，即使在较高的P含量条件下，B和V添加均在不同程度上减少了2.25Cr1Mo钢步冷处理后的冲击吸收功降低程度。

2.3 B和V对2.25Cr1Mo钢步冷脆化倾向的影响

图3是三组试样步冷处理前后冲击功与温度关系曲线，依据ASTM-A387和GB/T 229—2007两种标准，分别对三组试样的第二类回火脆性倾向进行评定。基于上述曲线确定了1[#]~3[#]试样在步冷处理前后对应的转变温度VTr54及增值ΔVTr54，进一步计算出了试样的抗回火脆性程度敏感系数(VTr54+3ΔVTr54)，具体结果如表4所示。一般地，VTr54转变温度越高，转变温度增值越大，表示材料的脆性倾向越大。VTr54+3ΔVTr54越小，代表抗回火脆性程度最强。基于GB/T 229—2007标准，材料韧脆转变温度为材料韧脆转变曲线上平台冲击功数值一半对应的温度，

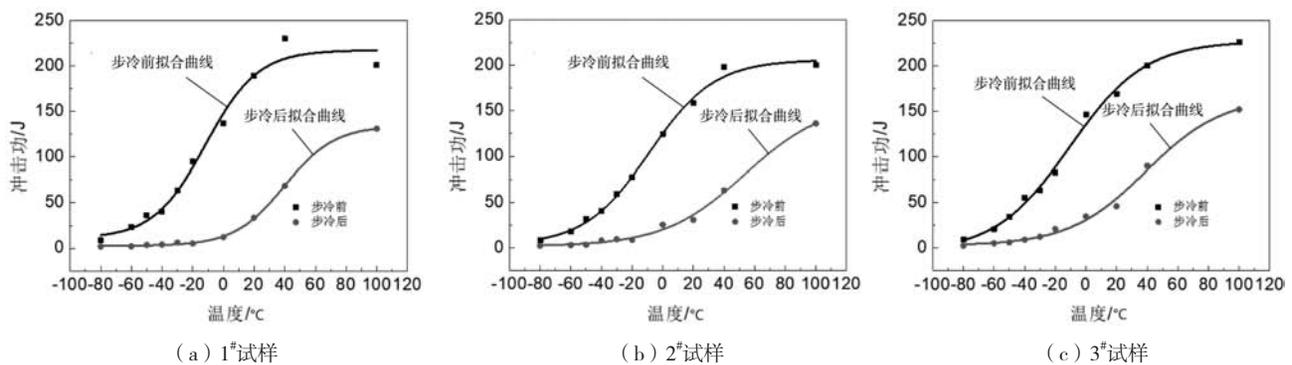


图3 不同试样在步冷试验前后的冲击功与温度曲线

Fig. 3 Curves of impact energy and temperature of different samples before and after step cooling test

进一步计算出步冷处理前后韧脆转变温度变化数值 ($DBTTP_{PWHT+SC}-DBTTP_{PWHT}$), 以该数值作为评价材料回火脆性, 该数值越大, 代表回火脆性越强, 具体计算结果如表5所示。

由表4可以看出, 对于1[#]试样, 步冷前后, 试验钢韧脆转变曲线上54 J冲击功对应的温度分别为-34.8 °C和34.9 °C, 步冷处理的增幅为69.6 °C, 回火脆性程度敏感系数为174 °C。表明, 该试样的回火脆性非常大。在添加0.004 8 wt.% B条件下(2[#]), 2.25Cr1Mo钢步冷处理前后试验钢韧脆转变曲线上54 J冲击功对应的温度为-31.4 °C和34.7 °C, 步冷处理的增幅为66.1 °C, 回火脆性程度敏感系数为166.9 °C。可以看出, 2[#]试样的回火脆性程度敏感系数较1[#]稍有降低, 降低绝对数值为7.1 °C, 降低幅度为4 %。试验结果表明, 微量B添加对2.25Cr1Mo钢回火脆性倾向有降低作用, 但降低幅度并不十分明显。在0.46 wt.% V添加条件下(3[#]), 2.25Cr1Mo钢步冷处理前后试验钢韧脆转变曲线54 J冲击功对应的温度为-37.3 °C和19.8 °C, 步冷处理的增幅为57.1 °C, 回火脆性程度敏感系数为134.0 °C。对比可发现, V添加试验钢的回火脆性程度敏感系数较1[#]试验钢回火脆性程度敏感系数降低数值可达40 °C, 降低幅度为23%。表明, 在改善2.25Cr1Mo钢第二类回火脆性方面V的作用较B更为显著。值得说明的是, 合金元素对钢的回火脆性影响还与合金元素的含量有一定关系, 为了进一步对比不同合金元素的影响, 对于不同V和B含量对钢的回火脆性影响方面还需开展更深入的研究。

表4 不同试样经步冷试验前、后得到的回火脆性倾向对比 (ASTM-A387)

样品	步冷前, VTr54/°C	步冷后, VTr54/°C	Δ VTr54/°C	VTr54+ 3 Δ VTr54/°C
1 [#]	-34.8	34.9	69.6	174.0
2 [#]	-31.4	34.7	66.1	166.9
3 [#]	-37.3	19.8	57.1	134.0

由表5计算结果可以看出, 依据GB/T 229—2007标准, 1[#]~3[#]试样步冷处理前后韧脆转变温度变化分别为52.80 °C、55.27 °C和44.93 °C。也就是说, 仅从表

表5 不同试样经步冷试验前、后得到的韧脆转变温度及增值 (GB/T 229—2007)

Table 5 DBTT and value-added of different samples after step cooling according to GB/T 229—2007 standard

样品	步冷前, $DBTT_{PWHT}/^{\circ}C$	步冷后, $DBTT_{PWHT}/^{\circ}C$	$DBTT_{PWHT+SC}-$ $DBTT_{PWHT}/^{\circ}C$
1 [#]	-13.1	39.70	52.80
2 [#]	-9.44	45.83	55.27
3 [#]	-10.20	34.73	44.93

5结果看出, 添加B的试验钢(2[#])的回火脆性倾向并未改善, 韧脆转变温度变化较1[#]增加了2.47 °C, 增加幅度为5%; 添加V的试验钢(3[#])韧脆转变温度变化较1[#]降低了7.87 °C, 降低幅度为15%。表明, V添加对2.25Cr1Mo钢第二类回火脆性有一定改善作用, 而B的效果并不明显。对于ASTM-A387和GB/T 229—2007标准评定产生的差异, 本文认为, GB/T 229—2007标准主要是基于试样韧脆转变曲线上平台冲击功数值的一半对应的温度来确定回火脆性倾向, 因此该标准的评定十分依赖韧脆转变曲线是否出现明显的上平台。由图3可知, 三组试样步冷处理前韧脆转变曲线均存在明显的上平台, 但是步冷处理后, 除1[#]试样外, 2[#]和3[#]试样韧脆转变曲线的上平台并不十分明显, 这也会在一定程度上影响回火脆性评定结果。尽管如此, 从上述两种标准评定结果仍可以看出, 对于2.25Cr1Mo钢, 0.46 wt.% V添加确实可以对其第二类回火脆性进行改善, 而0.004 8 wt.% B添加的改善作用相对并不十分明显。

3 结论

(1) P含量为0.05 wt.%~0.06 wt.%时, 2.25Cr1Mo钢的第二类回火脆性倾向大, 回火脆性程度敏感系数为达174 °C。

(2) 添加0.004 8 wt.% B的条件下, 2.25Cr1Mo钢的回火脆性程度敏感系数为166.9 °C, 钢的回火脆性倾向并未得到明显改善。

(3) 添加0.46 wt.% V的条件下, 2.25Cr1Mo钢的热处理态冲击韧性和第二类回火脆性倾向均得到一定程度的改善, 其中回火脆性程度敏感系数为134 °C, 较未添加试验钢降低23 %。

参考文献:

- [1] 刘振, 马进, 陈得润. 有缺陷的2.25Cr-1Mo合金钢铸件返修焊接后的局部热处理 [J]. 铸造工程, 2016 (5): 36-38.
- [2] 李鑫, 龚雪婷, 武志广, 等. 530 °C时效对2.25Cr1Mo中厚板组织与性能的影响 [J]. 材料热处理学报, 2022, 43 (12): 91-99.
- [3] 赵禹. 无间隙原子钢和2.25Cr1Mo钢的脆化机制研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.
- [4] 潘相相. 钠冷快堆蒸汽发生器主材研究进展 [J]. 世界有色金属, 2017 (9): 181-183.
- [5] 徐铄. 我国快堆技术发展的现状和前景 [J]. 中国工程科学, 2008 (1): 70-76.
- [6] 陈伟, 张军, 李桂菊. 核电技术现状与研究进展 [J]. 世界科技研究与发展, 2007 (5): 81-86.
- [7] 张智峰, 李向. 钠冷快堆用超洁净不锈钢的开发 [J]. 锻造与冲压, 2022 (19): 20-28.
- [8] 刘瑞良. 2.25Cr1Mo钢中磷的平衡晶界偏聚及其对钢的韧脆转变温度的影响 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- [9] QU Z, MCMAHON Jr C J. The effects of tempering reactions on temper embrittlement of alloy steels [J]. Metall. Trans. A, 1983, 14: 1101-1108.
- [10] MCMAHON Jr C J, CIANELLI A K, FENG H C. The influence of Mo on P-induced temper embrittlement in Ni-Cr steel [J]. Metall. Trans. A, 1977, 8 (7): 1055-1057.
- [11] JAHAZI M, JONAS J J. The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries [J]. Materials Science & Engineering A, 2002, 335 (1-2): 49-61.
- [12] JONES R B, YOUNAS C M, HEARD P J. The effect of microscale distribution of boron on the yield strength of C-Mn steels subjected to neutron irradiation [J]. Acta Metall., 2002, 50 (17): 4395-4417.
- [13] SONG S H, GUO M A, SHEN D D, et al. Effect of boron on the hot ductility of 2.25Cr1Mo steel [J]. Mater. Sci. Eng. A, 2003, 360: 96-100.
- [14] 李小兵, 董鑫, 邢炜伟, 等. 合金元素对Cr-Mo钢第二类回火脆性影响研究综述 [J]. 钢铁, 2021, 56 (3): 1-10.
- [15] 耿浩然, 章希胜, 陈俊华, 等. 铸钢 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [16] 伞晶超, 李小兵. P含量对快堆蒸发器用2.25Cr1Mo钢步冷脆化倾向的影响 [J]. 铸造, 2022, 71 (5): 1-5.
- [17] 张英波, 邹德宁, 李雨浓, 等. 硅对铁素体耐热不锈钢韧脆转变行为的影响 [J]. 钢铁, 2022, 57 (8): 143-151.
- [18] 张梦琪. 位错运动的晶格阻力与韧脆转变的解析模型 [D]. 北京: 北京科技大学, 2020.

Effect of Boron and Vanadium on Step Cooling Embrittlement Tendency of 2.25Cr1Mo Steel for Fast Reactor Evaporator

SAN Jing-chao

(Liaoning Equipment Manufacturing Vocational and Technical College, Shenyang 110161, Liaoning, China)

Abstract:

2.25Cr1Mo steel is the main structural material of the fourth-generation advanced sodium cooled fast reactor heat exchanger in China. In this moderate temperature service environment, it is very susceptible to the secondary tempering brittleness to cause component failure. Therefore, mastering the functions of the key alloy elements in steel is important to realize the domestic manufacturing of casting and wrought components. The 2.25Cr1Mo steel plates containing B and V were refined with vacuum induction furnace and rolled with double-stick reversible rolling mill, and the effect of these two alloy elements on the second kind of temper brittleness tendency was studied by step cooling test. It showed that, the second type temper brittleness tendency of 2.25Cr1Mo steel is large, and the sensitivity coefficient of temper brittleness is 174 °C when P content is 0.05wt.%-0.06 wt.%. Under the condition of 0.004 8 wt.% B addition, the sensitivity coefficient of temper brittleness of steel is 166.9 °C, and the temper brittleness tendency has not been significantly improved. While both the impact toughness and the second temper embrittlement tendency can be improved to a certain extent with 0.46 wt.% V addition, and the sensitivity coefficient of temper embrittlement is 134 °C, which is 23% lower than that of the steel without V addition.

Key words:

2.25Cr1Mo steel; second type temper embrittlement; step cooling