

# P含量对快堆蒸发器用2.25Cr1Mo钢 步冷脆化倾向的影响

伞晶超<sup>1</sup>, 李小兵<sup>2</sup>

(1. 辽宁装备制造职业技术学院, 辽宁沈阳 110161; 2. 季华实验室, 广东佛山 528200)

**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, 掌握钢中有害元素适宜控制范围是实现部件国产化制造的关键环节。采用步冷处理试验方法研究了不同P含量对2.25Cr1Mo钢第二类回火脆性倾向的影响。结果表明: P含量会对2.25Cr1Mo钢第二类回火脆性产生显著影响。当钢中P含量为0.002% (质量分数, 下同) 时, 第二类回火脆性敏感系数为-51.4℃, 脆化倾向小。当P含量升至0.012%, 尽管该数值满足ASTM-A387标准规定的P含量要求范围 ( $\leq 0.035\%$ ), 但钢的第二类回火脆性敏感系数已达59.6℃, 具有较强的回火脆性倾向。当P含量为0.05%时, 步冷处理前后钢的冲击功均较0.012% P试验钢有了明显降低, 且脆性敏感系数高达174℃, 回火脆性倾向极大。在对2.25Cr1Mo钢成分设计时, 建议P含量控制在0.002%为宜。

**关键词:** 2.25Cr1Mo钢; 步冷试验; P含量; 第二类回火脆性

## 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

## 通讯作者:

李小兵, 男, 博士, 副研究员。E-mail: lixb@jihualab.ac.cn

中图分类号: TG142.74

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2022)

07-0857-05

## 基金项目:

辽宁省教育厅研究经费面上项目 (LJKZ1284); 国家自然科学基金资助项目 (51801210)。

## 收稿日期:

2021-09-28 收到初稿,

2021-11-22 收到修订稿。

2.25Cr1Mo钢是一种典型的压力容器用钢, 应用十分广泛。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, Cr易与O结合形成一层致密氧化物层, 能改善材料抗氧化和耐腐蚀能力, 显著提高材料的高温性能<sup>[1-2]</sup>, 但Cr含量提高也将显著增加材料的第二类回火脆性<sup>[3]</sup>。钢中的Mo会与C形成一种强碳化物, 这使得钢中的渗碳体在高温时更难以分解, 对高温下钢的石墨化具有十分有效的防止作用<sup>[4-5]</sup>。因此, Mo是主要的耐高温元素<sup>[6]</sup>。再者, Mo还有固溶强化的作用, 可以显著提高材料的强度<sup>[7]</sup>。此外, Mo可抑制杂质元素向晶界偏聚, 进而提高钢的抗第二类回火脆性能力<sup>[8]</sup>。综上, Cr、Mo两者结合使2.25Cr1Mo钢成为一种典型的中温用钢。正因为如此, 该材料已相继被俄罗斯、美国、日本、德国等国家选为钠冷快堆蒸汽发生器的关键主体结构材料<sup>[9]</sup>。近来, 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, 亟需要求自主完成对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。

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℃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<sup>[10]</sup>。已证实, 钢中P、S等杂质元素不断向晶界偏聚是导致钢出现第二类回火脆性的重要原因<sup>[11]</sup>。因此, 在对2.25Cr1Mo钢成分设计时掌握P等元素对钢回火脆性倾向的影响十分有必要。

本研究以2.25Cr1Mo钢为对象, 采用真空感应熔炼方式制备了不同P含量的试验钢, 采用步冷处理方式, 系统分析了P含量对2.25Cr1Mo钢第二类回火脆性的影响。研究结果可为2.25Cr1Mo钢国产化制造时的有害元素控制提供有力的理论支撑。

## 1 试验材料和方法

采用50 kg真空感应熔炼炉制备不同磷含量水平的2.25Cr1Mo试验钢。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，P含量分别为0.002%（1<sup>#</sup>）、0.012%（2<sup>#</sup>）、0.05%（3<sup>#</sup>）。根据ASTM-A387中对2.25Cr1Mo钢规定的P含量 $\leq 0.035\%$ ，可见本文所用试验钢P含量包括三个水平，分别包括极低水平（0.002%）、稍低于标准水平（0.012%）、高于标准水平（0.05%）。将铸锭经切割后锻造成尺寸（长 $\times$ 宽 $\times$ 高）为100 mm $\times$ 60 mm $\times$ 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  $^{\circ}\text{C}$ ，保温1 h，开轧温度为1 000  $^{\circ}\text{C}$ ，终轧温度为950  $^{\circ}\text{C}$ ，轧制成厚度为15 mm板材。热处理制度为正火（930  $^{\circ}\text{C}$ 保温30 min，空冷）和回火（725  $^{\circ}\text{C}$ 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  $^{\circ}\text{C}$ 保温9 h，步冷试验的主要工艺路线如下图1所示。

分别对最小焊后热处理和最小焊后热处理+步冷处理的试样进行-80  $^{\circ}\text{C}$ 、-60  $^{\circ}\text{C}$ 、-50  $^{\circ}\text{C}$ 、-40  $^{\circ}\text{C}$ 、-20  $^{\circ}\text{C}$ 、0、20  $^{\circ}\text{C}$ 、40  $^{\circ}\text{C}$ 、100  $^{\circ}\text{C}$ 等温度下的冲击试验，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+3  $\Delta$  VTr54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， $\Delta$  VTr54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 P含量对2.25Cr1Mo钢步冷处理前后冲击性能的影响

表2为不同P含量试样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的冲击吸收功平均数值，表3是试样钢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1可看出，随着冲击温度的提高，各试样的冲击功数值随之升高，并且在经过步冷处理后，各试样的冲击功均降低，但当钢中P含量为0.002%时，各温度对应的冲击功降低并不显著，当钢中P含量为0.012%和0.05%，试验钢的冲击功降低十分明显。上述测试结果说明，步冷处理确实可以加速材料的脆化程度，且P对第二类回火脆性倾向影响十分明显。

对比发现，随着钢中P含量由0.002%（1<sup>#</sup>）增加至0.012%（2<sup>#</sup>），步冷处理前，二者不同温度对应的

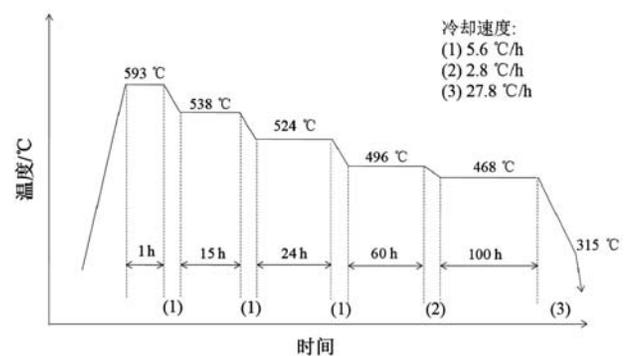


图1 步冷试验工艺图

Fig. 1 Process diagram of the step cooling test

表1 试验材料的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the steels  $w_B / \%$

炉次	C	Cr	Mo	Mn	Ti	Ni	P	S	O
1 <sup>#</sup>	0.11	2.21	1.00	0.49	0.05	0.89	0.002	0.004 4	0.001 0
2 <sup>#</sup>	0.12	2.09	1.04	0.48	0.05	0.86	0.012	$\leq 0.001$	0.000 4
3 <sup>#</sup>	0.12	2.22	1.01	0.51	0.06	0.88	0.050	0.001 5	0.000 5

表2 试样步冷试验前后的冲击功平均值

Table 2 Impact energy average values of the samples before and after step cooling test  $/\text{J}$

样品	-80 $^{\circ}\text{C}$	-60 $^{\circ}\text{C}$	-50 $^{\circ}\text{C}$	-40 $^{\circ}\text{C}$	-30 $^{\circ}\text{C}$	-20 $^{\circ}\text{C}$	0	20 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
1 <sup>#</sup> -步冷前	29.7	76.7	127	145	163.3	191.3	206.7	260.7	262	280
1 <sup>#</sup> -步冷后	23.3	52.7	103	96	129	137	182	230	242	268
2 <sup>#</sup> -步冷前	15.5	71	109.5	165.5	176	188	215.5	278	279	280
2 <sup>#</sup> -步冷后	5	13.5	16	35	44.5	48.5	114	167.5	167	168
3 <sup>#</sup> -步冷前	8.9	23.7	36.5	40.3	63.3	94.7	137	189.3	230	201
3 <sup>#</sup> -步冷后	2	2.3	3.7	4	6.3	5.3	12.3	33.7	68.7	131

表3 试样步冷试验处理后冲击功降低幅度对比  
Table 3 Comparison of the impact energy reduction after step cooling test

样品	-80 °C	-60 °C	-50 °C	-40 °C	-30 °C	-20 °C	0	20 °C	40 °C	100 °C
1 <sup>#</sup>	21.55	31.29	18.90	33.79	21.00	28.38	11.95	11.78	7.63	4.29
2 <sup>#</sup>	67.74	80.99	85.39	78.85	74.72	74.20	47.10	39.75	40.14	40.00
3 <sup>#</sup>	77.53	90.30	89.86	90.07	90.05	94.40	91.02	82.20	70.13	34.83

冲击功除-80 °C相差较为明显,在-60 °C以上区别并不明显。分析认为,当钢中磷含量偏高时,超低温下(如-80 °C),会在晶界上出现磷化铁薄膜,造成钢出现“冷脆”现象<sup>[12]</sup>,进而使得P含量相对较高(如0.012%)的试验钢的冲击韧性出现了降低。可以看出,当钢中P含量达到0.05%(3<sup>#</sup>)时,冷脆倾向加剧,即使在20 °C,1<sup>#</sup>和3<sup>#</sup>试样冲击吸收功仍相差71.4 °C。步冷处理后,P含量处于极低水平(0.002%),不同温度下钢的冲击功均有降低,但0 °C以上的降低程度并不明显(降低12%以内)。表明,即使钢中P含量为0.002%时,步冷处理仍会诱使钢的冲击韧性降低,致使钢的冷脆倾向增加。当钢中P含量增加至0.012%(2<sup>#</sup>)时,即使在100 °C高温条件下,钢的冲击功由步冷前的280 J降低至168 J,降低幅度达40%,且随着测试温度的降低,冲击功降低幅度增加。当钢中P含量为0.05%(3<sup>#</sup>)时,除100 °C钢的冲击功降低幅度为34.83%,其余温度的降低幅度均超过70%。

## 2.2 P含量对2.25Cr1Mo钢步冷脆化倾向的影响

图2是不同试样步冷处理前后冲击功与温度的曲线关系,依据ASTM-A387和GB/T 229—2007两种标准,分别评定不同P含量试样的第二类回火脆性倾向。

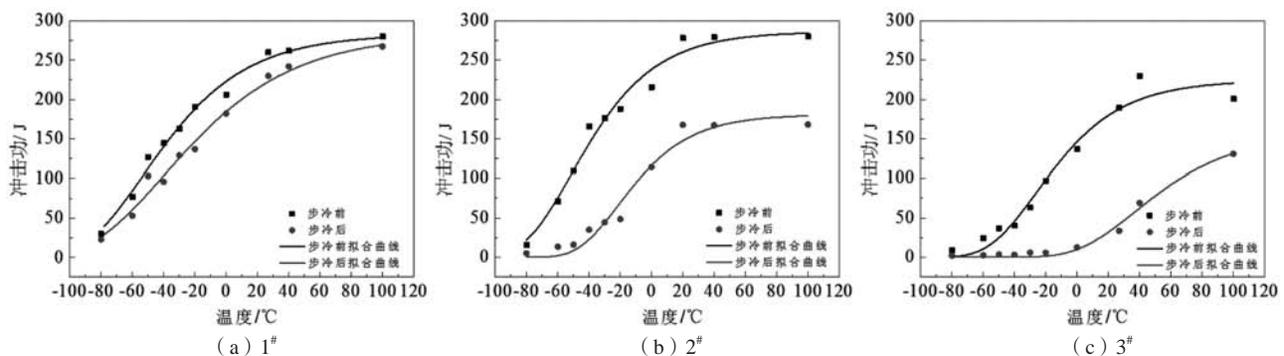


图2 不同试样在步冷试验前后的冲击功与温度曲线

Fig. 2 Curves of the impact energy and temperature of different samples before and after step cooling test

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)

Table 4 Temper brittleness tendency of different samples after step cooling according to ASTM-A387 standard

样品	VTr54(步冷前)/°C	VTr54(步冷后)/°C	$\Delta$ VTr 54/°C	VTr54+3 $\Delta$ VTr54/°C
1 <sup>#</sup>	-71.5	-64.8	6.7	-51.4
2 <sup>#</sup>	-67.9	-25.4	42.5	59.6
3 <sup>#</sup>	-34.8	34.9	69.6	174

基于上述曲线确定了1<sup>#</sup>~3<sup>#</sup>试样在步冷试验前后对应的转变温度VTr54及增值 $\Delta$ VTr54,进一步计算出了试样的抗回火脆性程度敏感系数(VTr54+3 $\Delta$ VTr54),具体结果如表3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+3 $\Delta$ VTr54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上述曲线上平台的一半,进一步计算出步冷处理前后韧脆转变温度变化数值(DBTT<sub>PWHT</sub>+SC-DBTT<sub>PWHT</sub>),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4所示。

由表4可以看出,当P含量为0.002%时(1<sup>#</sup>),步冷前后,试验钢韧脆转变曲线54 J冲击功对应的温度分别为-71.5 °C和-64.8 °C,步冷处理的增幅仅为6.7 °C,回火脆性程度敏感系数仅为-51.4 °C。结果表明,该P含量水平条件下,钢的回火脆性较低。当P含量为0.012%时(2<sup>#</sup>),步冷前试验钢韧脆转变曲线54 J冲击功对应的温度为-67.9 °C,与1<sup>#</sup>试验钢相当,但步冷后却出现了明显增加,回火脆性程度敏感系数提高至59.6 °C。表明,0.012% P含量水平钢已经有很强的回火脆倾向。结合ASTM-A387中对2.25Cr1Mo钢规定的P含量 $\leq$ 0.035%可知,尽管0.012% P处于该标准规定的

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	DBTT <sub>PWHT</sub> (步冷前)/℃	DBTT <sub>PWHT+SC</sub> (步冷后)/℃	DBTT <sub>PWHT+SC</sub> -DBTT <sub>PWHT</sub> /℃
1 <sup>#</sup>	-41.3	-26.9	14.4
2 <sup>#</sup>	-40.6	-11.5	29.1
3 <sup>#</sup>	-13.1	39.7	52.8

范围内,但其回火脆性倾向较大,若服役核电设计的40年周期,材料极可能出现回火脆性,严重影响其服役安全可靠。因此,需要进一步降低钢中的P含量标准。当P含量为0.05%时(3<sup>#</sup>),步冷处理前和后试验钢韧脆转变曲线54 J冲击功对应的温度均明显高于2<sup>#</sup>试验钢,其回火脆性程度敏感系数高达174℃,为2<sup>#</sup>的三倍。表明,该P含量水平试验钢的回火脆性非常强。对比GB/T 229—2007标准获得的试验钢回火脆性倾向(表4、表5),可以看出,计算结果呈现的规律与表3一致,进一步证实上述结果分析的可靠性。

### 3 结论

(1) P含量为0.002%时,2.25Cr1Mo钢的第二类

回火脆性敏感系数为-51.4℃,回火脆化倾向小。

(2) 随着P含量由0.002%提高至0.012%,2.25Cr1Mo钢步冷处理前不同温度对应的冲击功除-80℃相差较为明显,在-60℃以上并未发生明显变化,但步冷处理后钢的第二类回火脆性敏感系数增至59.6℃,回火脆倾向显著增加。在对2.25Cr1Mo钢成分设计时,不能直接参照ASTM-A387标准规定的P含量要求范围,需要进一步严控钢中的P含量,控制在0.002%低水平为宜。

(3) P含量为0.05%时,2.25Cr1Mo钢步冷处理前后的冲击功均较含0.012%P试验钢有了明显降低,且第二类回火脆性敏感系数高达174℃,钢的回火脆性倾向极大。

#### 参考文献:

- [1] GUTAKOVSKIS V, BUNGA G. The experimental study of high chrome content steel processing [C]//16th International Conference Mechanics, 2011: 109-110.
- [2] 陈文云,王树奇,魏敏先,等. 3Cr13钢高温抗氧化性能的研究[J]. 铸造, 2012, 61(3): 296-299.
- [3] 姜洪生. 临氢设备用12Cr2Mo1R厚钢板生产及使用技术研究[D]. 东北大学, 2008.
- [4] 赵禹. 无间隙原子钢和2.25Cr1Mo钢的脆化机制研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2018.
- [5] 刘海峰,刘耀辉,于思荣. 合金元素对高碳高速钢中碳化物形成及形态的影响[J]. 铸造, 2000(5): 260-264.
- [6] WAN R, SUN F, ZHANG L, et al. Effect of Mo addition on strength of fire-resistant steel at elevated temperature [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2014, 23(8): 2780-2786.
- [7] UEMURA H, KOHNO M. Temper embrittlement characteristic of Cr-Mo-V steel steam turbine rotors in long term service [J]. Tetsu-to-Hagane, 2007, 93(4): 324-329.
- [8] DUMOULIN P, GUTTMANN M, MAYNIER P, et al. Influence of segregated transition metals on intergranular brittleness of tempered martensitic steels [J]. Metal Science Journal, 1983, 17(2): 70-74.
- [9] 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.
- [10] 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]. 哈尔滨工业大学, 2006.
- [11] 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.
- [12] 刘兴博,董建新,谢锡善. 杂质元素磷、硫在特殊钢中的作用[J]. 特殊钢, 1998, 19(3): 1-5.
- [13] 宋强,仲季,李树年. 磷含量对贝氏体球铁低温冲击韧性的影响[J]. 铸造, 1983(2): 28-33.

---

## Effect of P Content on Step Cooling Embrittlement Tendency of 2.25Cr1Mo Steel for Fast Reactor Evaporator

SAN Jing-chao<sup>1</sup>, LI Xiao-bing<sup>2</sup>

(1. Liaoning Equipment Manufacturing Vocational and Technical College, Shenyang 110161, Liaoning, China; 2. Ji Hua Laboratory, Foshan 528200, Guangdong, China)

### Abstract:

2.25Cr1Mo steel is the main structural material of the fourth generation advanced sodium cooled fast reactor heat exchanger in China. Mastering the appropriate control range of trace elements in steel is the key link to realize the domestic manufacturing of components. The effect of different P contents on the second kind of temper brittleness tendency of the 2.25Cr1Mo steel was studied by step cooling test. The results showed that the P content had a significant effect on the second type tempering brittleness of the 2.25Cr1Mo steel. When the P content in 2.25Cr1Mo steel was 0.002% (mass fraction, the same below), the second type of temper brittleness sensitivity coefficient was only  $-51.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , and the temper brittleness tendency was small. When the P content rose to 0.012%, although the value met the P content requirements specified in ASTM-A387 ( $\leq 0.035\%$ ), the second type of tempering brittleness sensitivity coefficient of the steel reached  $59.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , with a strong tendency of the tempering brittleness. When the P content was 0.05 wt.%, the impact energy of the steel before and after step cooling treatment was significantly lower than that of the experimental steel containing 0.012% P, and the sensitivity coefficient of the second type of tempering brittleness was as high as  $174\text{ }^{\circ}\text{C}$ , which indicates its tempering brittleness tendency was very great. It is necessary to further strictly control the P content in 2.25Cr1Mo steel, and it is suggested that the P content should be controlled at 0.002%.

### Key words:

2.25Cr1Mo steel; step cooling; P content; second type temper embrittlement

---