

回火次数对 P91 焊管接头力学性能的影响

王超^{1,2)}, 党文静^{1,2)}✉, 鲁路^{1,2)}, 王瑜³⁾, 崔征¹⁾, 王伟博¹⁾

1) 西安建筑科技大学冶金工程学院, 西安 710055 2) 陕西省冶金工程技术研究中心, 西安 710055

3) 陕西省锅炉压力容器检验所, 西安 710048

✉通信作者, E-mail: dwjaef@163.com

摘 要 采用光学显微镜、X 射线衍射分析、透射电镜、选区电子衍射及常温与高温拉伸试验等检测手段, 基于不同回火次数下 P91 焊接接头显微组织的演化过程研究其对力学性能的影响。结果表明, 随着回火次数的增多, 接头显微组织主要保留了板条马氏体位向的回火索氏体, 主要相为 α -Fe 相和 Fe-Cr 相, 热影响区的室温及高温强度先增大后减小。在回火一次时, 弥散析出的 MX (M = V/Nb, X = C/N) 型碳氮化物、位错缠结及亚稳态的位错网对接头有一定的析出强化及位错强化作用, 其力学性能较佳, 高温抗拉强度达最大值 232.66 MPa; 随着回火次数进一步增多, 离散分布的碳化物 Cr_{23}C_6 逐渐偏聚并在晶界处演化为串链状分布, 使晶界脆化, 强度降低, 但韧性有所改善。

关键词 无缝管; 焊接接头; 回火; 微观组织; 高温力学性能

分类号 TG156.5

Influence of tempering times on the mechanical properties of P91 weld joints

WANG Chao^{1,2)}, DANG Wen-jing^{1,2)}✉, LU Lu^{1,2)}, WANG Yu³⁾, CUI Zheng¹⁾, WANG Wei-bo¹⁾

1) School of Metallurgical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China

2) Shanxi Province Metallurgical Engineering and Technology Research Center, Xi'an 710055, China

3) Shanxi Institute of Inspection on Boiler & Pressure Vessel, Xi'an 710048, China

✉ Corresponding author, E-mail: dwjaef@163.com

ABSTRACT The P91 weld joint used in the experiment is re-tempered according to the heat treatment process. The effect of tempering times on its mechanical properties, including that at room temperature and high temperature, was then investigated in relation to the evolution of its microstructure using optical microscopy (OM), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), and tensile tests. Results indicate that the strength at room and high temperature of the heat affected zone increases first and then decreases with an increase in tempering times. In addition, the microstructure is still tempered sorbite that reserves the orientation of lath martensite, and the main phases are the α -Fe phase and Fe-Cr phase. After being tempered once, its high-temperature tensile strength reaches a maximum of 232.66 MPa. These improved mechanical properties relate to the dispersed distribution of niobium and vanadium carbonitride precipitate particles, dislocation tangles, and dense metastable dislocation networks. With the increase of tempering times, the distribution of Cr_{23}C_6 precipitates gradually undergoes a change from being isolated to displaying a continuous manner in the grain boundaries; this can embrittle the grain boundary and reduce the strength while improving toughness.

KEY WORDS seamless pipe; weld joints; tempering; microstructure; high temperature mechanical properties

P91 钢是在 9Cr-1Mo 钢的基础上, 限制 C 含量, 并加以微量 N、V 和 Nb 元素, 应用固溶强化和弥散强化

理论开发而成的一种新型铁素体耐热钢, 其供货状态为马氏体, 我国对应牌号为 10Cr9Mo1VNb^[1-2]。

收稿日期: 2016-07-11

基金项目: 国家质检总局科技计划资助项目 (SNQTS_2013QK148)

因其在高温高压环境下综合性能优良,逐渐成为国内外发展超临界发电机组的必选钢种^[3-4]。在实际管道安装过程中需要进行焊接及焊后热处理,但由于现场人员、设备等各方面条件的限制,焊接后经常有硬度偏高、无损检验不合格等情况^[5-8],需要再进行补充热处理或返修焊补后重新热处理及无损检验,而对焊接接头的热处理次数,相关标准并无明确规定。

近年来,Hosemann等^[9-10]通过研究将P91钢的热处理最终组织定义为铁素体马氏体钢(ferritic martensite steels)和回火马氏体铁素体(tempered martensite ferritic steels),并给出了最佳的热处理方式。秘鲁学者^[11]通过对ASTM A335 P91钢焊接接头进行760℃的焊后热处理,研究了持续不同时间的焊后热处理对P91钢焊接接头硬度的影响,郭国均等^[12]对P91钢管热处理时间和次数对焊接接头性能的影响作了初步研究,为现场安装工作提供了一些帮助,但是P91钢使用环境是高温高压,若以硬度及常温力学性能为表征,会存在一定的不确定性和偶然性,且不能反映焊接区域高温力学性能的变化。

热处理工艺造就了钢的组织结构,而组织结构又决定了钢的力学性能,是产品质量的保障。本试验基于实际工程应用中存在的问题并结合研究现状,研究了多次高温回火处理对P91管焊接接头常温及高温力

学性能的影响,并从显微组织演化的角度分析其影响机理,期望为实际安装过程中的热处理工艺及质量检验提供借鉴。

1 试验材料及方法

试验采用一组规格为外径168 mm,壁厚16 mm的供货态P91无缝管,依据DL/T 869—2012《火力发电厂焊接技术规程》对其进行焊接及焊后热处理。为提高试验数据的可比性及研究结果的可靠性,本试验所有试样均取自该P91管焊接接头,并在试样加工前选用HS610e型数字超声波探伤仪进行无损检测,检测合格后再进行化学成分检测及检测试样的后续加工。

依据标准分别在试验P91管体及焊缝区域钻取成分检测样,并进行化学成分分析,结果如下,管体(质量分数,%)为:C 0.11, Si 0.28, Mn 0.42, P 0.014, S 0.0038, Cr 8.38, Mo 0.87, V 0.22, Nb 0.084, Fe 余量。焊缝(质量分数,%)为:C 0.093, Si 0.21, Mn 0.92, P 0.014, S 0.014, Cr 8.01, Mo 0.95, V 0.22, Nb 0.071, Fe 余量。利用线切割沿试验用焊管轴向制取五组样坯,选用CWF11/13/3216pl型马弗炉对样坯No.0~4分别进行0~4次的高温回火(760℃,1 h),即参比样No.0为供货态,再将其精加工成10 mm×8 mm×12 mm的金相样、15 mm×8 mm×0.5 mm的薄片样及如图1所示的常温和高温拉伸试样。

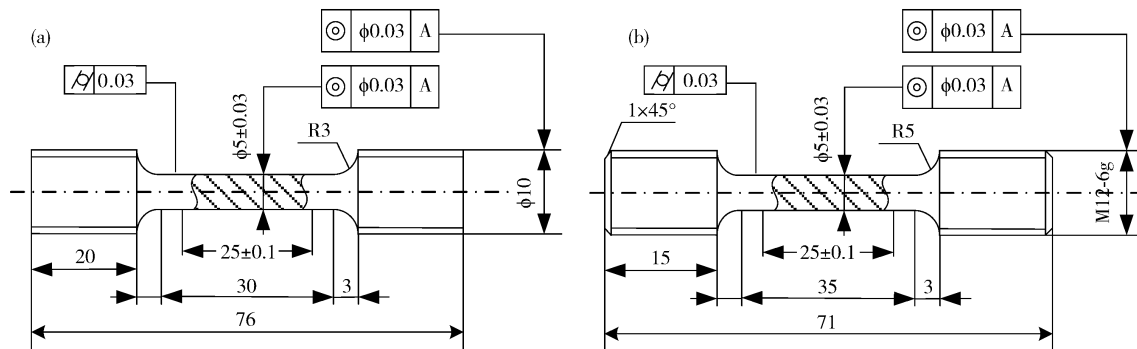


图1 P91接头在常温下(a)和高温下(b)的拉伸试样示意图(单位:mm)

Fig. 1 Room-temperature (a) and high-temperature (b) tensile specimens of P91 weld joints (unit: mm)

金相样经研磨、抛光后,选用5 g FeCl₃ + 50 mL HCl + 100 mL H₂O进行化学蚀刻,分别在OlympusGX-51型光学显微镜、Bruker D8A A25X型X射线衍射仪和401MVD型半自动显微维氏硬度计下进行相应检测。

薄片样经研磨、冲孔及终减薄后,在Tecnai F30 G2型场发射透射电镜下观察其微观组织形貌,并对析出相进行能谱及选取电子衍射分析。

常温(25℃)和高温(650℃)拉伸试验分别在AG-250KN电子拉力试验机和CSS-280S-100型电液伺服试验机上进行。

2 试验结果与分析

2.1 不同回火次数对力学性能的影响

试样经常温拉伸试验后,均断裂于热影响区,说明焊缝区域的强度不低于管体强度,可知热影响区为整个接头性能的薄弱处。为具对比性,整理出试样断口位置相对应的高温性能,表1为试验材料在不同回火次数后的力学性能,可以看出,试样的常温和高温性能的强塑性具有较好的匹配性,随着回火次数的增多,抗拉强度(R_m)先增大后减小,断后延伸率(A)先减小后增大,高温拉伸试验后试样的断面收缩率(Z)先减小

后逐渐增大. 另外, 回火一次后 P91 接头的 R_m (25 °C) 与 R_m (650 °C) 达最大值, 说明由于现场安装条件的限制, 材料的性能达到使用要求即可, 并未使其性能发挥到最佳, 其值分别比参比样对应数据增大了 0.87% 和 11.02%, 可见回火次数对材料的高温性能的影响更为显著.

表 1 P91 焊接接头在不同回火次数下的室温性能和高温性能
Table 1 Mechanical properties at different temperature conditions for the weld joints after various re-tempering times

回火 次数	常温力学性能(25 °C)		高温力学性能(650 °C)		
	R_m /MPa	A /%	R_m /MPa	A /%	Z /%
0	575.00	22.24	209.57	49.36	88.44
1	580.00	21.20	232.66	36.08	81.34
2	565.94	20.88	231.39	35.52	86.75
3	574.21	21.88	220.56	37.28	87.61
4	569.91	25.32	216.55	54.40	94.80

2.2 不同回火次数下的显微组织

2.2.1 显微组织

图 2 为试验用 P91 焊接接头不同回火次数条件下的金相显微组织. 依据 Schaeffler 组织图, 即合金元素与焊缝金属组织之间的关系图, 将试验用材料的化学成分换算为 Cr 和 Ni 当量值^[13], 得其理论室温组织为马氏体与铁素体. 由图 2(a) 可知, 重复回火后接头主要组织为保留了板条马氏体位向的回火索氏体与弥散分布的碳化物, 这是由于在焊缝与管体化学成分相近的情况下, C、Cr 和 Mo 均可固溶于铁素体基体中起固

溶强化的作用, 元素 Cr 与 Mo 还可以提高其再结晶温度, 所以接头在高温回火时会使马氏体板条碎化, 并不会引起再结晶. 又因其铁素体形成元素较多, 焊接后焊缝冷却速度较快, 阻止了铁素体→奥氏体→马氏体 ($F \rightarrow \gamma \rightarrow M$) 转变, 故还存在少量 δ 铁素体. 与图 2(b) 相比, 发现近熔合线区域的树枝晶组织较粗大, 且板条状更明显. 对比图 2(c) ~ (f), 发现随着回火次数的增多, 试验用 P91 管焊接热影响区组织比参比样存在先均匀化后粗化的反应, 析出碳化物逐渐增多, 在回火 4 次后发现碳化物在晶界处有聚集并长大的倾向.

2.2.2 X 射线衍射分析

为进一步了解多次回火后焊接接头主要相及析出相差异, 对试样进行 X 射线衍射分析, 可以看出, 试样经多达 4 次高温回火后, 其衍射峰 2θ 均在 44.7°、64.9° 和 82.2° 左右, 偏移度极小, 表明其主要相组成差异不大, 并进一步说明, 与主要相比, 析出相较少, 无法从 X 射线衍射图谱获知.

将衍射峰所对应的晶面间距 d 与标准 $d-I$ 数据组 (PDF 卡片) 进行对比, 结果见图 3, 可见实验图谱均与 α -Fe 相 (65-4899) 和 Fe-Cr 相 (34-0396) 匹配度较高, 体心立方的 α -Fe 相代表碳的过饱和固溶体即马氏体和铁素体, Fe-Cr 相为 P91 焊接接头中质量分数为 8% ~ 8.5% 的元素 Cr 在 Fe 中形成的 α 相固溶体^[14], 因此参比样及处理后试样的主要相均为 α -Fe 相和 Fe-Cr 相.

2.2.3 透射组织分析

相关研究^[13, 15]认为 P91 母材的微观组织为板条

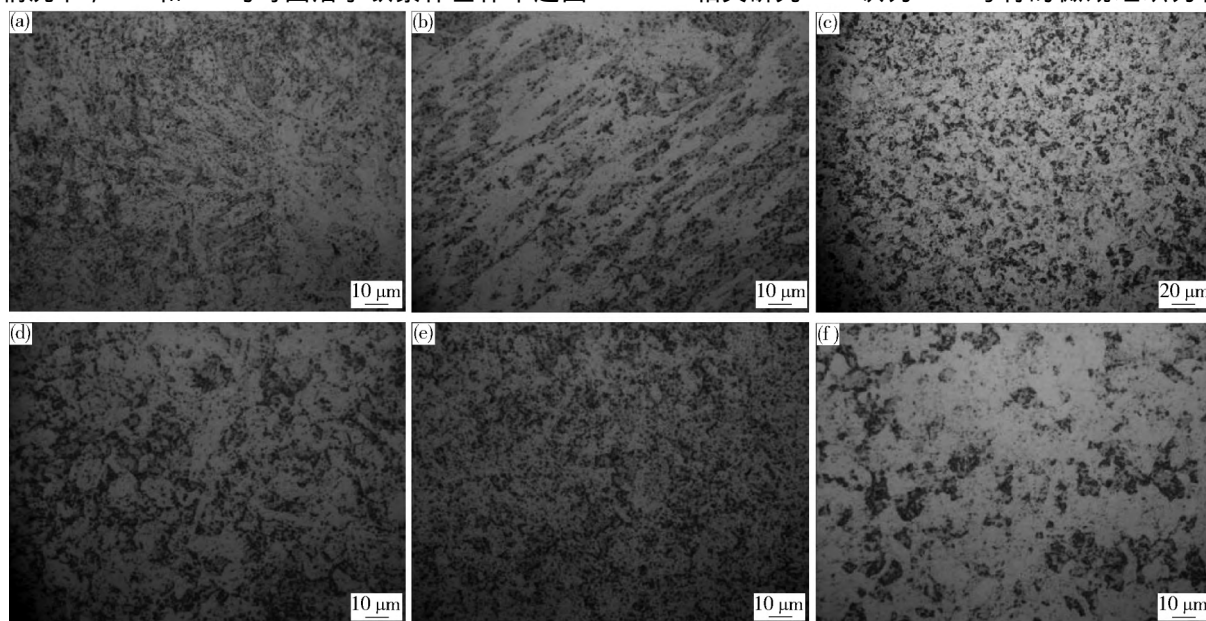


图 2 P91 焊接接头不同回火次数下的显微组织照片. (a) 参比样焊缝; (b) 参比样熔合区; (c) ~ (f) 分别为回火 1 ~ 4 次的热影响区
Fig. 2 Microstructure of P91 weld joints after various re-tempering times: (a) weld of the reference sample; (b) fusion zone of the reference sample; (c-f) heat-affected zone (HAZ) of the sample after being re-tempered one to four times, respectively

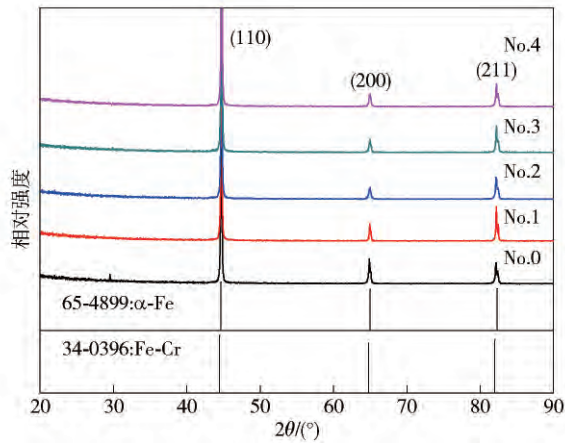


图3 P91 管焊接接头在不同回火次数条件下的 X 射线衍射分析
Fig.3 XRD patterns for the weld joints of P91 steel after various re-tempering times

马氏体, 在其板条界面处有沉淀颗粒析出, 而这些析出物可能是 $M_{23}C_6$ 。为进一步探究多次回火对试验 P91 焊接接头微观组织的影响, 进行了透射试验, 结果见图 4。由图 4(a) 可以看出, 供货态焊接接头组织为位错密度较高的板条马氏体, 且在晶界及晶内存在少量

粒径约大于 $0.2 \mu\text{m}$ 的球状碳化物颗粒(箭头所指), 挑选特征区域(圆圈处)对该碳化物进行能谱微区成分分析, 结果表明其富含元素 Cr、Fe 和 Mo, 但由于相对 Cr 及 Fe 来说, Mo 含量较少, 分析研究认为其可能是 $M_{23}(\text{Fe}, \text{Cr})\text{C}_6$ 。

焊接接头经 1 次回火处理后, 由图 4(b) 发现在粒径约为 40 nm 的小颗粒析出物附近逐渐发生位错塞积(箭头 1 所示), 由于合金元素次外层电子的填满程度不同, Nb 和 V 比 Mo 和 Cr 更易形成碳氮化物, 且 MX ($M = \text{V}/\text{Nb}$, $X = \text{C}/\text{N}$) 比 $M_{23}\text{C}_6$ ($M = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$) 更加稳定, 它们可能是 MX ($M = \text{V}/\text{Nb}$, $X = \text{C}/\text{N}$) 型碳氮化物^[16], 对基体起弥散强化作用。由图 4(b) 和 (c) 知正火时由马氏体相变获得的形变储能能在此时会逐渐释放, 其方式主要是板条状马氏体的多边化回复、处于亚稳态的位错缠结及位错网(图 4(c)) 等形式, 且部分细小颗粒的碳化物在位错线上形核(图 4(b) 箭头 2), 对位错有强烈的钉扎作用, 使位错运动受到阻碍。位错线绕过或切割该碳化物质点而继续前进所需的应力分别为式 $\tau_0 = Gb/l$ 及式 $\tau_c = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{\gamma}{lb}$, 其中 G 为弹性模

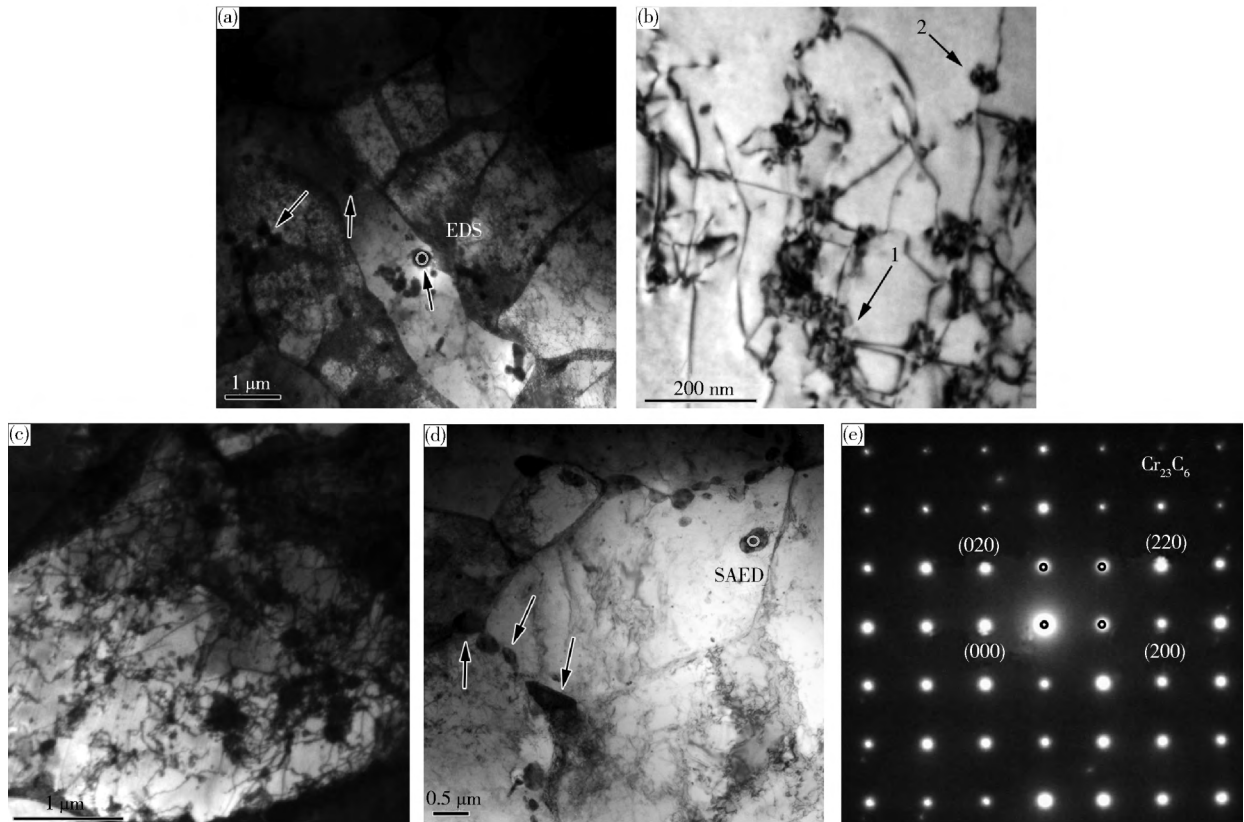


图4 P91 焊接接头不同回火次数下的透射微观组织。(a) 带有粗大沉淀颗粒的参比样显微组织;(b) 回火 1 次后试样的析出物的钉扎作用;(c) 回火 1 次后试样的位错网与位错缠结;(d) 试样经回火 4 次, 碳化物颗粒串呈链状分布于晶界;(e) 碳化物 Cr_{23}C_6 的分析标定

Fig.4 TEM micrograph of P91 weld joints after various re-tempering times: (a) microstructure and coarse precipitate particles of the reference sample (normalized and tempered); (b) sample re-tempered once showing pinning of dislocations by precipitates; (c) sample same as Fig. 4(b), showing dislocation network and entangled dislocations; (d) sample re-tempered 4 times showing carbides at boundaries distributed in chains; (e) analysis and calibration of carbide Cr_{23}C_6

量 b 为柏氏矢量, l 为粒子间的平均距离, r 为粒子半径, γ 为被切割粒子的界面能, 可知具体的通过方式与析出质点的性质、大小、形状等有关, 由所需要的应力大小决定。由于弥散析出的 MX ($M = V/Nb$, $X = C/N$) 型小颗粒产生的阻力较大, 一般情况下位错作用力无法切割该粒子, 所以主要是依据 Orowan 机制绕过质点并留下位错环后继续前行。另外, 马氏体板条碎化形成的亚晶界也成为位错运动的阻碍, 故回火一次后, 由于位错强化及板条马氏体强化的作用, 焊接接头常温、高温抗拉强度增大, 分别为 580.00 MPa 和 232.66 MPa, 但韧性略差。

此外, 对图 4(a) 和 (d) 圆圈所标处进行析出物微区成分分析 (表 2), 可知试样经多次回火处理后, 其析出物中元素 Cr、Mo、V、Nb 等元素质量分数均有不同程度的增加。这些合金化元素与固溶的 C 原子相结合, 形成了更多的碳化物析出相。这是由于接头本身存在少量强碳化物形成元素 Nb 和 V, 在未经高温回火的条件下, Nb、V 会与 C、N 形成弥散分布的细小碳化物, 它们对基体具有一定的强化作用, 同时, Nb、V 在一定程度上阻止了 Cr、Mo 等碳化物的形成, 使其与 Fe 形成置换式固溶体, 但随着回火次数的增多, 固溶体中的 Cr、Mo 及强碳氮化合物形成元素 V、Nb 不断脱溶, 以硬度值较高的碳化物形式逐渐析出。

由表 1 知, 重复回火 2~4 次后, 试样 R_m 值逐渐减小, A 和 Z 逐渐增大, 说明材料强度降低, 但韧性渐佳。这是因为当回火次数增至 4 次时, 发现板条马氏体逐渐解体, 而形成了晶界内部位错相对较少的多边形胞壁结构, 但最初弥散分布的析出物发生 Ostwald 熟化, 逐渐聚集和长大, 在晶界处偏聚呈链状分布 (图 4(d) 箭头), 其选取电子衍射谱如图 4(e) 所示, 经分析确定该析出物为 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 且主要是面心立方的 $Cr_{23}C_6$, 其晶格常数为 1.0638 nm。这类碳化物本身不稳定, 属于一种脆性相, 它会使材料的热强性降低, 且在晶界处呈串链状的分布方式会导致晶界脆化, 并且位错塞积于此导致应力集中, 故当应力作用时, 裂纹会沿晶界扩展, 从而导致材料强度降低。

表 2 不同回火次数下的析出物微区成分分析 (质量分数)

Table 2 Quantitative analysis results of precipitates at various re-tempering times

	Fe	C	Cr	Mo	Nb	V	Mn
参比样	85.96	5.04	8.60	0.35	0.01	0.01	—
回火 4 次	39.14	2.85	36.76	9.63	0.20	1.26	10.15

3 结论

(1) P91 管焊接接头在回火不同次数后主要组

织均为回火索氏体, 且回火 1~2 次时组织更均匀, 基体上弥散分布着粒径约为 40 nm 的 MX ($M = V/Nb$, $X = C/N$) 型碳氮化合物及离散分布的碳化物 $Cr_{23}C_6$, 位错密度较高, 存在位错缠结、亚稳态的位错网等, 但回火次数过多, 马氏体板条状逐渐解体, 形成了多边形胞壁结构, 析出物在晶界处偏聚并长大呈链状分布。

(2) 重复回火后, P91 焊管接头的主要相仍为 Fe-Cr 与 α -Fe 相, 由于析出相的相对含量不多, X 射线衍射试验并未检测到析出相。

(3) 随着回火次数的增多, P91 管焊接接头强度呈现先增后减的趋势, 在回火 1 次时, 在析出物弥散强化、位错强化及板条马氏体强化的共同作用下, R_m (25 °C) 和 R_m (650 °C) 达最大值, 分别为 580.00 MPa 和 232.66 MPa, 而回火 2~4 次后, 由于脆性相 $Cr_{23}C_6$ 在晶界处的连续分布, 使晶界脆化, 故强度逐渐降低。

参 考 文 献

- [1] Wang J Z, Liu Z D, Bao H S, et al. Study of steel and alloys for ultra-supercritical power plant in China. *Iron Steel*, 2015, 50 (8): 1
(王敬忠, 刘正东, 包汉生, 等. 中国超超临界电站锅炉关键材料用钢及合金的研究现状. *钢铁*, 2015, 50(8): 1)
- [2] Wang X F, Wu R D, Deng C X, et al. Mechanical properties of new heat-resistant high-tensile steel P91 at high temperature. *Chin J Mech Eng*, 2008; 44(6): 243
(王雪凤, 吴任东, 邓晨曦, 等. 新型耐热高强度钢 P91 的高温力学性能. *机械工程学报*, 2008, 44(6): 243)
- [3] Sudharsanam V, Senthilkumar V, Raju N, et al. Evaluation of post weld heat treatment quality of modified 9Cr-1Mo (P91) steel weld by magnetic coercive force measurements. *Arch Civ Mech Eng*, 2015, 15(4): 847
- [4] Wang Q J, Hong J, Xu S Q, et al. Key materials used in ultra-supercritical power station boilers. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2012, 34(Suppl 1): 26
(王起江, 洪杰, 徐松乾, 等. 超超临界电站锅炉用关键材料. *北京科技大学学报*, 2012, 34(增刊 1): 26)
- [5] Wang W Z, Wang Y, Zhu Y M, et al. Research status and advances of manufacture and properties of P91/T91 steel in China. *Mater Mech Eng*, 2010, 34(6): 6
(王卫泽, 王钥, 朱月梅, 等. 我国 P91/T91 钢生产及其性能的现状与进展. *机械工程材料*, 2010, 34(6): 6)
- [6] Zheng K, Zhao D J, Zhang X L. Performance of dissimilar metal weld between SA335P91 and 12Cr1MoV steels in ultra (ultra) supercritical thermal power units. *Trans China Weld Inst*, 2012, 33 (8): 77
(郑楷, 赵大军, 张雪莲. 超(超)临界火电机组 SA335 P91 钢与 12Cr1MoV 钢焊接性能. *焊接学报*, 2012, 33(8): 77)
- [7] Hu L, Wang X, Meng Q Y, et al. Numerical simulation of temperature field in 9% Cr thick-wall pipe in local PWHT. *Trans China Weld Inst*, 2015, 36(12): 13

- (胡磊,王学,孟庆云,等. 9% Cr 钢厚壁管道局部焊后热处理温度场的数值模拟. 焊接学报, 2015, 36(12): 13)
- [8] Serre I, Vogt J B. Liquid metal embrittlement of T91 martensitic steel evidenced by small punch test. *Nucl Eng Des*, 2006, 237(7): 677
- [9] Hosemann P, Kabra S, Stergar E, et al. Micro-structural characterization of laboratory heats of the ferric/martensitic steels HT-9 and T91. *J Nucl Mater*, 2010, 403(1): 7
- [10] Serre I, Vogt J B. Heat treatment effect of T91 martensitic steel on liquid metal embrittlement. *J Nucl Mater*, 2008, 376(3): 330
- [11] Gutiérrez N Z, Alvarado J V, Cicco H D, et al. Microstructural study of welded joints in a high temperature martensitic-ferritic ASTM A335 P91 steel. *Proc Mater Sci*, 2015, 8: 1140
- [12] Guo G J, Liu M X, Zhang X F. Experimental research of heat treatment repeatedly on P91 thick-walled tube // *Proceeding 9th Annual Conference of Plant Metallic Materials*. Chengdu, 2011: 167
- (郭国均,刘谋训,张雪峰. P91 钢厚壁管多次热处理试验研究//第九届电站金属材料学术年会论文集. 成都, 2011: 167)
- [13] Sireesha M, Sundaresan S, Albert S K. Microstructure and mechanical properties of weld fusion zones in modified 9Cr-1Mo steel. *J Mater Eng Perform*, 2001, 10(3): 320
- [14] Li Y J, Wang J, Zhou B. TEM analysis of microstructure in welding zone of P91 heat-resistant steel. *Trans China Weld Inst*, 2003, 24(2): 39
- (李亚江,王娟,周冰. P91 耐热钢焊接区的微观组织结构分析. 焊接学报, 2003, 24(2): 39)
- [15] Dwivedi V S, Jha B K. Microstructural evolution of modified 9Cr-1Mo steel. *J Mater Sci Lett*, 1998, 17(16): 1353
- [16] Chen Z X, Xu X C, Wang B, et al. Plastic deformation and dynamic recrystallization of T91 steel at high temperature. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2012, 34(3): 298
- (陈振湘,许晓嫦,王斌,等. T91 钢的高温塑性变形及动态再结晶行为. 北京科技大学学报, 2012, 34(3): 298)