Doi:10.3969/j.issn.1672-0105.2018.02.013

# 特种阀门用高强韧性超细晶--纳米晶 T91 钢 力学性能及组织热稳定性的研究<sup>\*</sup>

王坤<sup>1</sup>,张俊平<sup>1</sup>,童玉林<sup>2</sup>,范作强<sup>3</sup>,林继兴<sup>1</sup>,郝汀<sup>3</sup> (1.浙江工贸职业技术学院,浙江 温州 325003;2.兴机电器有限公司,浙江 温州 325037; 3.中国科学院固体物理研究所 安徽 合肥230031)

**摘要:**当前,严苛的使用环境对阀门材料的性能提出了更高的要求。通过内转角为90°的等通道转角挤压(ECAP)模具对T91钢进行1道次挤压以细化晶粒,结果显示,经过挤压后原始材料中的等轴晶粒发生明显变形,粗 大板条状马氏体组织也得到细化。力学性能测试显示,材料屈服强度和抗拉强度同步提高,分别由630 MPa和735 MPa增加至1000 MPa和1025 MPa。但延伸率则由31.5%明显降至17.6%,断口呈现部分脆性断裂的现象。内耗测试和 TEM分析显示,经过1道次挤压后试样,在700℃时仅发生位错回复而无再结晶晶粒生成,其细化后的纳米晶组织呈 现出一定的热稳定性。

关键词: ECAP; T91钢; 晶粒细化; 内耗 中图分类号: TG142 文献标识码: A 文章编号: 1672-0105(2018)02-0052-05

# The Mechanical Properties and Thermal Stability of Ultrafine-grained or Nanocrystalline T91 Special Valve Steel with High Strength and Toughness

WANG Kun<sup>1</sup>, ZHANG Jun-ping<sup>1</sup>, TONG Yu-lin<sup>2</sup>, FAN Zuo-qiang<sup>3</sup>, LIN Ji-xing<sup>1</sup>, HAO Ting<sup>3</sup>

 Zhejiang Industry & Trade Vocational College, Wenzhou, 325003, China; 2. Xingji Electric Appliances Co., Ltd., Wenzhou, 325037, China; 3. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, 230031, China)

**Abstract:** In this work, T91 steel was processed through equal-channel angular pressing (ECAP) method for one pass using ECAP equipment with an inner angle of 90° die as grain refinement could meet the high demand set on the special valve material used in severe environment. After ECAP, the equiaxed grains were deformed and the coarsening lath martensite was refined. As a result, the yield strength and tensile strength were increased simultaneously from 630 MPa and 735 MPa to 1000 MPa and 1025 MPa, respectively. However, the tensile elongation decreased from 31.5% to 17.6% and the fracture surface presented some brittle fracture phenomena. The internal friction and TEM results show that the T91 steel subjected to ECAP for one pass is thermally stable in some extent as only the dislocation recovery but not the recrystallization took place after the annealing at 700°C for 2h.

Key Words: ECAP; T91 steel; grain refinement; internal friction

目前,特种阀门多采用奥氏体不锈钢与铁素体 不锈钢。奥氏体不锈钢具有优良的力学性能,但其 在427~899℃加热或冷却时,晶粒内部的碳容易迁 移到晶界处与铬结合形成碳化铬,即碳化物析出或 敏化,进而导致与流体介质直接接触时发生晶间腐 蚀<sup>11</sup>。与奥氏体不锈钢相比,铁素体不锈钢具有工

收稿日期: 2018-04-07

基金项目: 2016年温州市科技计划项目"特种阀门用高强韧性超细晶/纳米晶铁素体不锈钢的制备及其性能优化研究" (G20160022)

作者简介: 王坤, 男, 湖北荆门人, 浙江工贸职业技术学院讲师, 博士, 研究方向: 材料科学; 张俊平, 男, 浙江东阳人, 浙江 工贸职业技术学院教授, 硕士, 研究方向: 软件工程、材料学; 童玉林, 男, 浙江建德人, 兴机电器有限公司工程师, 本科, 研究 方向: 机械设计; 范作强, 男, 山东高密人, 中芯国际集成电路制造有限公司工程师, 研究方向: 芯片制造; 林继兴, 男, 浙江苍 南人, 浙江工贸职业技术学院副教授, 研究方向: 材料学研究; 郝汀, 男, 陕西汉中人, 中国科学院合肥物质科学研究院研究员, 研究方向: 材料科学。

作温度高、热膨胀系数低、耐高温腐蚀、抗应力腐 蚀、耐热疲劳、价格低廉以及优异的加工性等诸多 优点。但铁素体不锈钢塑性及韧性较低,长期暴露 在 371~510 ℃之间以及 528~871 ℃之间会产生脆 性<sup>[2]</sup>。然而随着泵阀产业的发展步伐的加快,用户 对泵阀产品的强度、塑性、韧性、耐腐蚀性能、高 温稳定性能等都提出了更为严苛的要求。

在各种提高材料性能的方法中,细化晶粒成为 控制材料组织结构的最为基本和重要的方法之一<sup>[3]</sup>。 细晶强化机理主要是:晶粒越细,单位体积内的晶 粒界面越多,由于晶界间原子排列比晶粒内部的排 列更加紊乱,因而位错密度较高,致使晶界对正常 晶格的滑移位错产生缠结,不易穿过晶界继续滑 移,变形抗力增大,表现为强度提高。晶粒细化后 不但可以提高材料的强度还可以改善材料的韧性。 相比于传统的粗大晶粒材料(微米以上),随着材 料晶粒尺寸细化至超细晶(亚微米),乃至纳米晶 (<100 nm),材料往往获得出更高的韧性<sup>[4]</sup>。所以研 究并制备高强韧性超细晶/纳米晶铁素体不锈钢是特 种泵阀材料发展的重要内容之一。

本文利用等通道转角挤压法(Equal Channel Angular Pressing, ECAP)对T91铁素体/马氏体钢的 晶粒尺寸进行细化处理,并分析了在挤压前后材料 的微观结构和力学性能。

# 1 试样制备及试验方法

# 1.1 试样制备

本文采用的材料是商用T91 铁素体/马氏体钢 (成分见表1),经过完全的热处理后机加工制成 φ10×60 mm。将试样表面精磨及端面倒角,并在模 具通道内壁和试样表面涂一层 MoS2 和石墨的混合 粉起到润滑作用。最后在室温下利用 90°转角的 ECAP模具、以 5 mm/s 的挤压速度对试样进行 1 道 次挤压 (如图 1 所示)。

#### 1.2 试验方法

对 ECAP 挤压前后的试样进行微观结构和力学 性能分析。对进行微观结构及力学性能测试的样品 全部通过线切割取自于材料中心均匀变形区,样品 都是沿着挤压的方向切取。试样用线切割切出 φ3×10 mm的圆形样品,并正反面精磨至60 μm后 进行双喷减薄,双喷采用10%高氯酸+90%乙醇、 电压为70 V、电流20 mA。使用高分辨透射电子显 微镜(TEM:JEM-2010)对显微组织进行分析。

采用Instron5967台式电子万能拉伸试验机分析 试样的力学性能。由于受到ECAP挤出实际样品材 料尺寸的限制,本拉伸试验采取的非标准试样,尺 寸为16×1.5×0.75 mm的板材,其中拉伸速率为0.1 mm/min。同时,利用场发射扫描电子显微镜 (SEM: FEI Sirion 200)对断口形貌进行分析。

内耗测试是在多功能内耗仪上完成的。试样取 自材料中心部位,尺寸为60mm×2mm×1mm。内耗 分析采用强迫振动模式,振动频率分别为0.5、1、 2、4、8和11 Hz,试验过程中采取2℃/min的升温 速率升温至810℃。所有内耗测试均在真空环境中 完成。

# 2 结果与分析

2.1 组织结构的演变

采用TEM对试样经过ECAP挤压前后内部显微 组织的演化规律进行分析。图2即T91钢原始试样



ECAP模具示意图



图2 T91 钢原始试样及经过1 道次挤压后试样的 TEM 图和 SAED 谱图

及1道次挤压后试样的TEM图和电子衍射图谱 (SAED)。原始试样由等轴状铁素体与粗大板条状 的马氏体构成(见图2a),其中铁素体晶粒尺寸约 为10~20 µm左右,晶粒内部整齐排列着宽度约为 300~400 nm的板条马氏体。与此同时,可以看出晶 界及晶粒内部弥散分布着一定数量的第二相颗粒。 相关研究表明,在晶界上尺寸较大的第二相颗粒。 相关研究表明,在晶界上尺寸较大的第二相颗粒主 要为M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>(M主要为Fe,Cr)型化合物,可对晶界 进行钉扎,起到强化晶界的作用;而晶粒内部在马 氏体板条界面上的第二相颗粒则尺寸较小,主要为 MX(M为Nb、V,X为C、N)型碳氮化物析出 相,其可对位错运动形成阻碍,起到弥散强化基体 的作用<sup>[5]</sup>。

而经过1道次挤压之后,原始试样中的均匀等 轴晶在剧烈的剪切作用下发生明显的变形, 部分等 轴晶已被破碎(见图2b)。晶粒内部很难发现板条 马氏体, 取而代之的是由位错形成的胞状亚晶结 构。这种胞状亚晶结构是金属在大塑性变形过程中 形成一种过渡结构,其通过大角度晶界进行演化达 到细化晶粒的目的<sup>16</sup>。在图 2b 中也可以发现, 部分 胞状结构并没有闭合,意味着这种胞状亚晶结构还 没有完全形成,是一种准亚晶组织。同时这些胞状 结构内的位错分布也不均匀。此外,经过挤压后, 在原始T91晶界上分布的第二相粒子几乎消失,原 因可能是挤压导致的剪切应力使得较大的第二相粒 子发生破碎,并由晶界向晶内转移。同原始试样的 电子衍射图谱对比可以发现,经过挤压后的试样的 电子衍射图谱大部分衍射斑点被拉长,且成散漫分 布特征,表明试样内部存在较大的内应力和晶格畸



图3 T91钢原始试样及挤压1道次试样的拉伸工程应力-应变曲线

变,这也应证了上述分析。

## 2.2 拉伸性能测试及断口形貌分析

图 3 为 T91 钢原始试样及挤压 1 道次试样的拉 伸工程应力-应变曲线,可以看出,原始试样的屈 服强度和抗拉强度分别为 630 MPa 和 735 MPa,断 后延伸率则高达 31.5%,且试样拥有较长的均匀形 变和不均匀形变区域,表现出良好的塑性。在经过 1 道次的挤压之后,试样的屈服强度和拉伸强度均 显著增加至 1000 MPa 和 1025 MPa,但断后延伸率 则迅速下降至 17.6%,同时相比于不均匀形变段, 均匀形变段几乎消失。表明挤压后的试样在形变过 程中,极易发生应力应变集中进而导致断裂。

为了探明ECAP处理后T91钢力学性能变化的 原因,对拉伸后的试样断口进行了进一步分析。图 4为T91原始试样及1道次挤压试样的拉伸断口SEM 图。图4a呈现出明显的韧性断口的特征,即微孔聚 集型断裂。同时,大量分布的韧窝内部可以发现部 分第二相粒子,这与图2a中的观察一致。在图4b 中可观察到部分韧窝,但韧窝的尺寸明显减少,同 时部分形变带呈现一定的沿晶断裂特征,意味着1 道次挤压试样为混合断裂。相比于原始试样,经过 ECAP挤压后材料的韧性明显下降,这也与其他实 验结论一致<sup>[7-8]</sup>。

#### 2.3 内耗测试及分析

图 5 为 T91 钢原始试样在不同振动频率(0.5~ 11 Hz)下内耗测试结果。当测试温度由室温升至 800℃时,内耗谱上并未发现明显的内耗峰,在室 温至 500℃区间,内耗基本保持不变。但当温度增 加至 500℃以上,内耗几乎呈线性上升,并在 800℃达到最高值0.16。

图 6 为经过 1 道次挤压处理后 T91 钢的内耗 谱,在试样的第一次升温测试中,在 0.5~11 Hz 的 测定频率范围下,内耗谱上均出现一个明显的非对







### 图6 T91钢1道次挤压后试样的内耗谱

称内耗峰,其对应温度约为690℃。同时随着测定 频率的降低,内耗峰对应温度不变,峰高则明显逐 步降低,但降低的幅度有所减少。这表明ECAP处 理后T91钢的这个内耗峰为相变内耗峰而非弛豫型 内耗峰。在第一次测试升温至800℃又降至室温 后,进行第二次升温测试,可以发现在0.5~11 Hz 的测定频率范围下测定的内耗谱几乎重叠,同时 690℃附近的内耗峰也已经消失,意味着经过ECAP 处理的试样在再次升温后,原本产生的内耗峰不能 重现。

Cu 在经过 ECAP 后约在 140 ℃出现一个类似的 内耗峰,Golovin 认为其与 ECAP 后 Cu 的再结晶过程 有关<sup>[9]</sup>。而 ECAP 后的 Al-Ni 合金在 200 ℃左右出现 一个类似的内耗峰,Watanabe 等人认为其与 ECAP 后 Al-Ni 合金的再结晶过程有关<sup>[10]</sup>。从图 2(b)中 可以看出,在经过 ECAP1 道次挤压后试样晶粒尺寸 约为300 nm。此样品经过700 ℃退火1小时处理 后,晶粒尺寸几乎不变(见图7),意味着晶粒并未 发生明显的长大行为。这表明图7中的内耗峰并非 是由于ECAP细化晶粒后试样的再结晶过程而引 起,而很有可能是由于挤压过程所产生的大量位错 在690℃出现了一个明显的回复过程,这也可以很 好的解释第二次升温过程中内耗峰的消失。



图7 T91钢1道次挤压及700 ℃退火后的TEM图和 SAED图

### 3 结论

本实验利用内转角为90°的ECAP模具对T91钢 在室温进行了1道次的挤压,并分析了在挤压前后 及退火前后试样的微观结构的变化、力学性能的变 化,主要结论如下:

 T91钢初始组织为马氏体,晶粒尺寸约10~
μm,经过1道次挤压后,原有的均匀等轴晶在 剧烈的剪切作用下已发生显著变化,等轴晶粒明显 破碎变小。

2) T91钢原始试样的拉伸强度、屈服强度及延 伸率分别为735 MPa、630 MPa和31.5%,在经过1 道次的挤压之后,试样的屈服强度、拉伸强度均显 著增大,分别达到1000 MPa和1025 MPa,但延伸 率仅为17.6%。断口分析显示,经过ECAP处理后 的试样有向脆性断口演化的趋势。

3) T91钢原始试样的内耗谱中没有明显的内耗 峰出现,经过1道次挤压之后,在650~700℃区间 分别出现非弛豫型内耗峰,其原因为内部位错的回 复所造成。而经过700℃退火1小时处理后,晶粒 尺寸几乎不变,晶粒并未发生明显的长大行为,呈 现出一定的组织热稳定性。

# 参考文献:

- [1] 张根元, 吴晴飞, 固溶处理温度对 304 奥氏体不锈钢敏化与晶间腐蚀的影响[J], 腐蚀与防护, 33(8) (2012) 695-698.
- [2] 韩俊, 谢吉兰. 阀门用不锈钢选择[J], 阀门, (3) (1999) 33-35.
- [3] 丁茹, 王成, 铁素体不锈钢晶粒细化新方法[J]. 钢铁研究, 37(4) (2009) 56-58.
- [4] 康志新, 彭勇辉, 赖晓明等, 剧塑性变形制备超细晶/纳米晶结构金属材料的研究现状和应用展望[J], 中国有色金属学报, 20(4) (2010) 587-598.
- [5] Maruyama K, Sawada K, Koike J, Strengthening mechanisms of creep resistant tempered martensitic steel[J], ISIJ International (41) (2001) 641–653.
- [6] Hahner P, A theory of dislocation cell formation based on stochastic dislocation dynamics[J], Acta Materialia (44) (1996) 2345-2352.
- [7] Shin D H, Park K T, Ultrafine grained steels processed by equal channel angular pressing[J], Materials Science and Engineering: A (410) (2005) 299–302.
- [8] Fang D R, Zhang Z F, Wu S D, et al, Effect of equal channel angular pressing on tensile properties and fracture modes of casting Al-Cu alloys[J], Materials Science and Engineering: A (426) (2006) 305-313.
- [9] Golovin I S, Zadorozhnyy V Y, Thermally Activated Relaxation and Hysteretic Internal Friction in Ultrafine Grained Copper[C], Defect and Diffusion Forum (309–310) (2011) 209–214.
- [10] Watanabe Y, Zhang Z G, Sato H, et al, Mechanical Spectroscopic Study of Equal-Channel Angular Pressed Al-Ni Eutectic Alloy[J], Solid State Phenomen (184) (2012) 173–178.

#### (责任编辑:史子木)

#### (上接 第28页)

#### 注释:

- ① 聚焦高校思政教育:从"思政课程"到"课程思政"[EB/OL].[2016-12-02].http://paper.jyb.cn/zgjyb/html/2016-12/02/content\_ 467741.htm?div=-1.
- ② 习近平.2016年12月在全国高校思想政治工作会议重要讲话[EB/OL].[2016-12-08].http://www.mod.gov.cn/leaders/2016-12/08/ content\_4766537.htm.
- ③ 邱开金.从思政课程到课程思政,路该怎样走[N].中国教育报,2017-03-21(10).
- ④ 习近平.2016年12月在全国高校思想政治工作会议重要讲话[EB/OL].[2016-12-08].http://www.mod.gov.cn/leaders/2016-12/08/ content\_4766537.htm.
- ⑤本定义和分类采用联合国教科文组织官网"公约与建议书"栏目所公布的《保护非物质文化遗产公约》中文版文本。http://unesdoc.unesco.org/images/0013/001325/132540c.pdf.
- ⑥来自于对浙江工贸职业技术学院《木活字印刷》实训课聘请传承人的访谈。
- ⑦ 李克强.2016年3月5日在第十二届全国人民代表大会第四次会议作的政府工作报告[EB/OL].[2016-03-17].http://www.gov.cn/guowuyuan/2016-03/17/content\_5054901.htm.

#### 参考文献:

- [1] 高德毅,宗爱东.从思政课程到课程思政:从战略高度构建高校思想政治教育课程体系[J].中国高等教育,2017(1):43-46.
- [2] 高德毅,宗爱东.课程思政:有效发挥课堂育人主渠道作用的必然选择[J].思想理论教育导刊,2017(1):31-34.
- [3] 贾钢涛.论以传统文化为载体的高校思想政治理论课程体系构建[J].学校党建与思想教育,2011(3):49-50.
- [4] 孙建平.把中国传统文化引入思政课堂的设想[J].学理论,2013(5):235-236.
- [5] 朱冰.高职思政类课程教学反思与改革创新——基于"大思政"视域[J].当代教育理论与实践,2016(9):153-155.
- [6] 李宏伟,别应龙.工匠精神的历史传承与当代培育[J].自然辩证法研究,2015(8):54-59.
- [7] 肖群忠,刘永春.工匠精神及其当代价值[J].湖南社会科学,2015(6):6-10.
- [8] 李梦卿,任寰.技能型人才"工匠精神"培养:诉求、价值与路径[J],教育发展研究,2016(11):66-71.

(责任编辑:陈新开 邱开金)