

Nb 对钠冷快堆包壳用 15-15Ti 奥氏体不锈钢组织和拉伸性能的影响

乔羽飞¹, 陈思含², 任媛媛³, 梁田², 刘春明¹, 马颖澈², 刘奎²

(1. 东北大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 中国科学院金属研究所 师昌绪先进材料创新中心, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 使用 OM、SEM 和 TEM 等方法研究了质量分数 0%, 0.21%, 0.46% Nb 对固溶态和时效态 15Cr-15Ni 含 Ti 奥氏体不锈钢 (15-15Ti) 中析出相类型、形貌及其分布的影响。结果表明, Nb 取代了 (Ti, Mo)C 相中部分 Ti、Mo 原子, 在 0.21%Nb 和 0.46%Nb 合金中形成富 Nb 的 (Nb, Ti)C 相, 而且 Nb 含量的增加使固溶态的奥氏体基体组织细化。在 850 °C 时效 1000 h 后, 组织中有 Sigma 相、MC 碳化物析出, Nb 的增加促进了 Nb、Mo 元素在 Sigma 相中的富集, 促使 Sigma 相更为细小、弥散析出。固溶态和时效态试样的室温、650 °C 拉伸结果表明, 在 0%, 0.21%, 0.46%Nb 范围内, Nb 含量的增加对固溶态合金室温和高温拉伸性能影响较小, 而 Nb 促进析出的 Sigma 相对时效态合金的拉伸性能影响较小。

关键词: 钠冷快堆; 包壳材料; 奥氏体不锈钢; Sigma 相; 拉伸性能

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)11-4079-10

15Cr-15Ni 含 Ti 奥氏体不锈钢 (15-15Ti) 是钠冷快堆燃料包壳的主流材料之一, 具有良好的抗钠冷液腐蚀性能、抗辐照性能和高温力学性能, 同时具有优良的焊接性、易于加工等优点^[1]。然而与铁素体/马氏体钢、ODS 钢相比, 奥氏体不锈钢的抗辐照肿胀性能略低, 不利于核电经济性的提高^[2]。目前, 通过微量元素合金化是提高 15-15Ti 奥氏体不锈钢抗辐照肿胀性能的一种主要方法^[3-8]。

Nb 是一种减轻奥氏体不锈钢辐照肿胀的重要元素, 通过在奥氏体不锈钢中形成细小弥散的 MC 相, 或固溶在奥氏体基体中通过捕获点缺陷、强化空位和间隙原子的复合, 从而提高奥氏体不锈钢的抗辐照肿胀性能^[9,10]。而在含 Ti 奥氏体不锈钢基础上进行 Nb 合金化形成 Nb-Ti 双稳定化合物, 可以进一步抑制空洞成核, 从而可以获得更优异的抗辐照肿胀性能^[11], 如俄罗斯的 EK164 合金等。然而, Nb 加入含 Ti 奥氏体不锈钢后, 基体组织、MC 相、金属间相析出的变化情况及其对力学性能等影响的研究还较少。在奥氏体不锈钢中, 与 Ti 相比, Nb 更容易与 C 结合形成细小的 NbC, 从而抑制 $M_{23}C_6$ 析出, 提高合金的抗晶间腐蚀性能。在高温长期时效过程中, Nb 还可以促进 25Cr-20Ni 奥氏体不锈钢中细小的 Z 相析出^[12-16], 有

效提高材料的抗蠕变性能。然而 Oliveira 等人^[17]在研究 HR3C 钢时, 发现 Nb 可能引起 Sigma 相的增加, 会降低材料的耐腐蚀性和韧性^[18,19]。而且, Javaheri 等人^[20]发现 12Ni-25Cr-0.4C 奥氏体不锈钢在 900 °C 长期时效后, NbC 可能会向 G 相转变, 导致材料的伸长率和韧性下降。可见, Nb 对奥氏体不锈钢组织和力学性能的影响还不明确, 因此非常有必要研究 Nb 元素对含 Ti 奥氏体不锈钢基体组织、第二相的析出行为及力学性能的影响。

本工作以 15-15Ti 奥氏体不锈钢为基础合金, 通过加速热时效试验, 系统研究不同 Nb 含量下, 合金固溶组织、时效态组织、室温和 650 °C 拉伸性能的演变行为, 阐明 Nb 对基体组织、第二相析出及力学性能的影响机制, 为优化钠冷快堆燃料包壳用奥氏体不锈钢提供数据支持。

1 实验

实验用 15Cr-15Ni-Ti-xNb 奥氏体不锈钢经真空感应炉冶炼成 3 支 25 kg 钢锭, 编号分别为 15Cr-15Ni-Ti-0Nb、15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb, 合金的化学成分 (质量分数, %) 见表 1。铸造的钢锭首先在 1200 °C 高温电阻炉中进行 12 h 的高温均匀化

处理, 然后降温至 1140~1180 °C 进行锻造, 锻造成 50 mm×50 mm 方形锻棒, 终锻温度为 900 °C。将锻造方棒切割并在箱式电阻炉进行 1120 °C×2 h 的固溶处理, 水冷淬火至室温。为了使合金中的析出相充分析出, 设计了热时效处理加速实验。将热时效处理温度选择为 850 °C, 在箱式电阻炉中保温时间为 1000 h, 然后水冷淬火保留热时效组织。同时采用 Thermo-Calc2016b 软件 (TCFE8 热力学数据库) 分析了 Nb 元素对热力学平衡组织的影响。将固溶和长期时效态的样品进行表面抛光处理。利用 40vol% 硝酸水溶液, 在 1.5~2 V 电解腐蚀 10~20 s 制备金相和扫描电镜样品。采用 Oberver.Z1m 光学显微镜(OM)、S-4800 场发射扫描电镜 (SEM) 观察固溶和时效样品中析出相的类型、形貌及其分布, 并通过配备能量分散光谱仪 (EDS) 确定析出相的元素组成。将固溶态和时效态的样品制成厚度约 50 μm 薄片, 采用双喷减薄仪在 10% (质量分数) 高氯酸乙醇溶液中, 电压为 18 V、温度为 -20~-25 °C 的条件下进行透射样品减薄, 借助 Talos 场发射透射电镜(TEM)对析出相进行观察和选区电子衍射 (SAED) 分析, 结合高角环形暗场像 (HAADF-STEM) 和能谱仪 (EDS) 对析出相的元素面分布进行化学成分分析。室温拉伸在 SANS-CMT 5205 拉伸试验机进行, 屈服前应变速率为 0.5 mm/min, 屈服后应变速率为 3.5 mm/min。高温拉伸在 INSTRON 5582 拉伸试验机进行, 实验温度为 650 °C, 屈服前应变速率为 0.15 mm/min, 屈服后应变速率为 2.5 mm/min。拉伸试验后, 分别制备拉伸断口和截面断口样品, 并采用扫描电镜观察分析断口形貌与断裂行为。

2 结果及讨论

2.1 不同 Nb 含量 15Cr-15Ni-Ti-xNb 奥氏体不锈钢的热力学相图计算

图 1 为 Thermo-calc2016b 软件计算的 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在不同温度下平衡组织。结果表明, 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金中主要包括 γ 相、MC 碳化物、Sigma 相、Chi 相和 Laves 相。3 种合金的液相线温度约为 1420 °C, 随着 Nb 含量的增高, MC 碳化物的析出温度升高, 由 1320 °C 提高至 1350 °C, 且从固液两

相区中就开始析出, 最大析出量约为 0.5%。在 900 °C 以下时, 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金中主要有 Sigma 相、Chi 相和 Laves 相析出, 随着 Nb 含量的增多, Sigma 相的析出温度由 805 °C 提高至 855 °C, 但最大析出量变化较小, 约为 12%; Chi 相的析出量和析出温度随着 Nb 含量的增加先升高后降低, 而 Laves 相随着 Nb 的增多, 其析出量和析出温度都有所提升, 但 Laves 最大析出量仅为 1% 左右。

2.2 Nb 对 15Cr-15Ni-Ti-xNb 奥氏体不锈钢固溶处理组织的影响

图 2 为 3 种不同 Nb 含量 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶处理 2 h 后的金相照片。3 种合金的基体组织为全奥氏体组织, 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金晶粒粗大, 约为 5.5 级 (图 2a)。当添加 0.21% Nb 时, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 合金晶粒尺寸变小。随着 Nb 含量增加到 0.46% 时, 晶粒尺寸进一步变小, 晶粒度增加至 6.5 级。图 3 为 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金固溶处理后的 SEM 照片。由图 3a 可知, 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 经过固溶处理之后大部分初生 MC 碳化物已经溶解, 晶界处还残留有少量块状 MC 碳化物, 尺寸为 1~2 μm。通过 EDS 能谱分析 (图 3d), 块状 MC 碳化物富含 Ti、Mo 元素, 且由透射电镜选区电子衍射花样 (TEM-SAED) 可知 (图 4a), MC 碳化物是 fcc 结构的 (Ti, Mo)C 碳化物, 晶格常数为 $a=b=c=0.429$ nm, 如图 4a。随着 Nb 含量的增多, 碳化物的数量明显增多, 除有部分未回溶的块状初生 MC 外, 晶内还有颗粒状 MC 相弥散析出。经 EDS 能谱分析 (图 3d), MC 碳化物富含 Nb、Ti 元素, 晶体结构为 fcc, 晶格常数为 $a=b=c=0.443$ nm, 如图 4b, 4c。可见, 随着 Nb 含量的增加, Nb 取代 (Ti, Mo)C 碳化物中的部分 Ti、Mo 原子, 形成富 Nb 的 (Nb, Ti)C 碳化物。

在 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中, (Ti, Mo)C 的尺寸较大、数量较少, 不足以钉扎晶界, 奥氏体晶粒尺寸相对较大。随着 Nb 的加入, 在晶内和晶界都存在未溶解的 (Nb, Ti)C 碳化物, 对晶界的钉扎作用加强, 可有效的抑制奥氏体晶粒的长大。同时, 固溶在基体中的 Nb 在一定程度上也有利于晶粒的细化。这是因为奥氏体晶粒在长大过程中必须拖动 Nb 原子一起移动, 但

表 1 设计的 3 种 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金成分

Table 1 Composition of three types of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloys (wt%)

Steel	C	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Ti	P	Nb	O	N	Fe
15Cr-15Ni-Ti-0Nb	0.056	16.03	15.20	2.20	0.44	1.51	0.40	0.007	0	0.0005	0.0056	Bal.
15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb	0.056	15.96	15.20	2.54	0.46	1.55	0.35	0.004	0.21	0.0005	0.0068	Bal.
15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb	0.058	16.15	15.20	2.56	0.43	1.56	0.36	0.005	0.46	0.0005	0.0070	Bal.

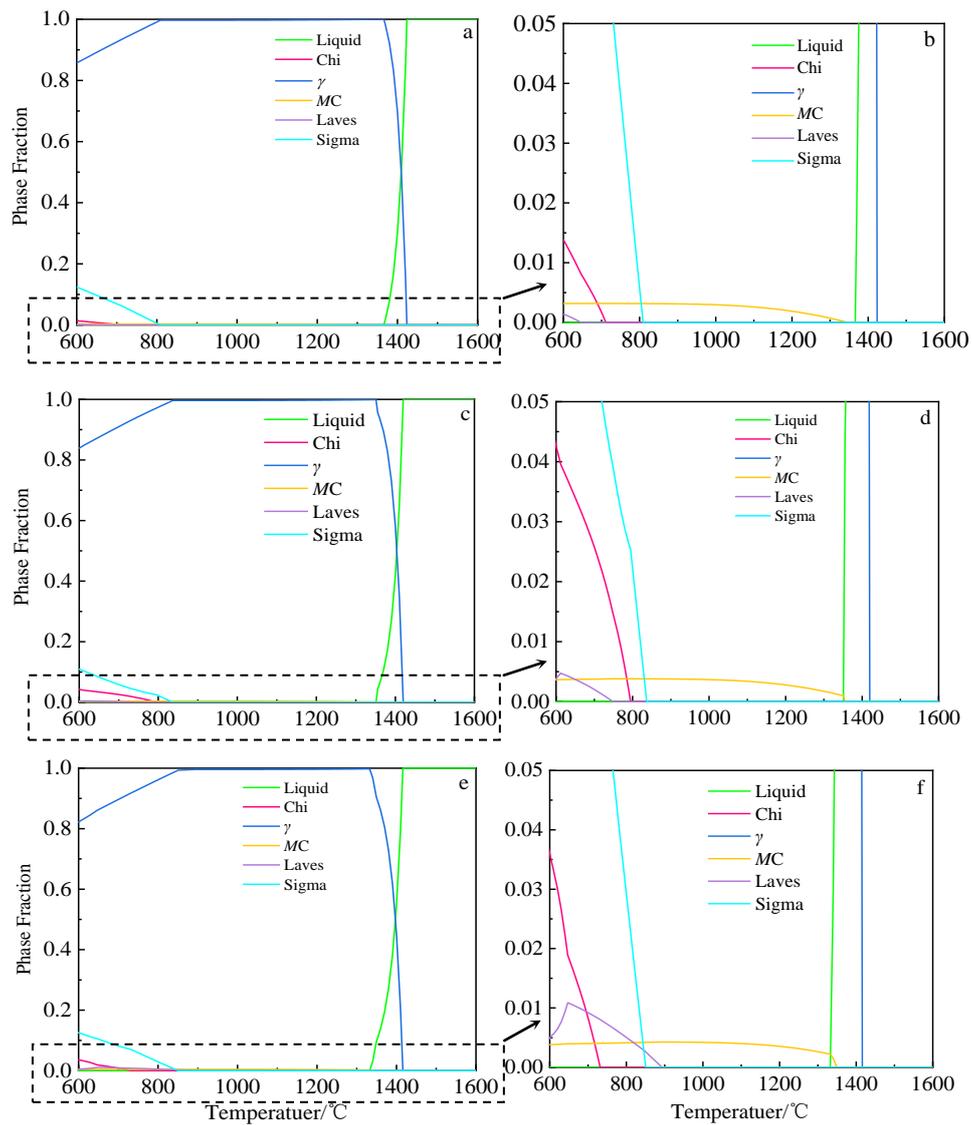


图 1 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金的热力学计算结果

Fig.1 Equilibrium phase fractions of precipitates of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy calculated by Thermo-calc2016b: (a, b) $x=0$, (c, d) $x=0.21$, and (e, f) $x=0.46$

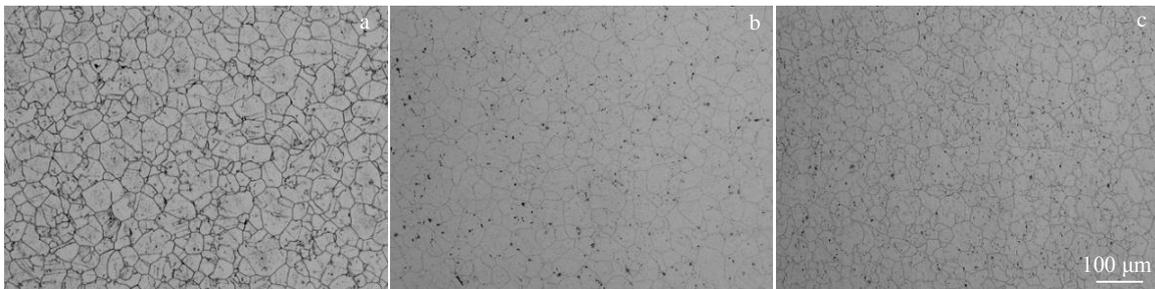


图 2 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶 2 h 后的金相组织

Fig.2 OM microstructures of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after solution treatment at 1120 °C for 2 h: (a) $x=0$, (b) $x=0.21$, and (c) $x=0.46$

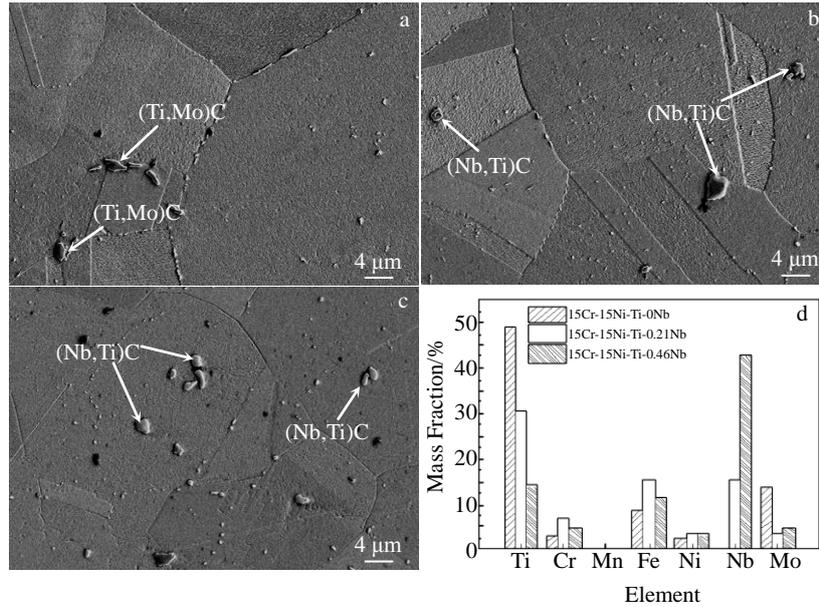


图 3 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶 2 h 后的 SEM 照片及 MC 碳化物 EDS 成分分析

Fig.3 SEM images of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after solution treatment at 1120 °C for 2 h: (a) x=0, (b) x=0.21, (c) x=0.46; and (d) SEM-EDS analysis of MC carbides

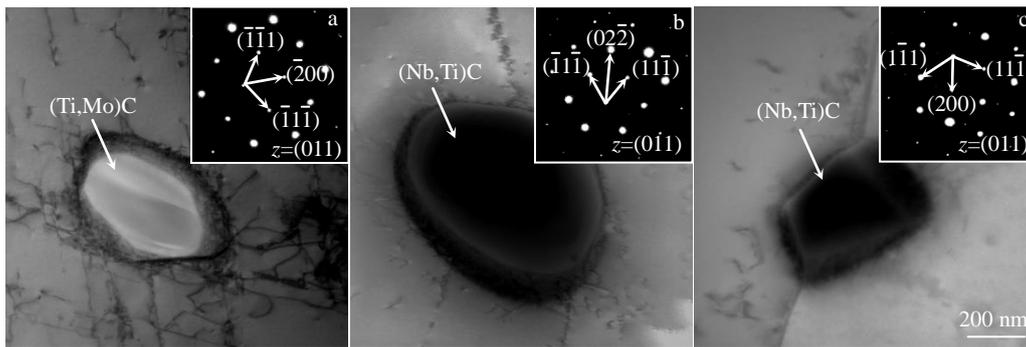


图 4 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶 2 h 后的 TEM 照片及 SAED 花样

Fig.4 TEM images and SAED patterns of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after solution treatment at 1120 °C for 2 h: (a) x=0, (b) x=0.21, and (c) x=0.46

由于 Nb 的扩散能力较弱, 需要更多的驱动力才能使晶界移动, 阻碍了晶粒粗化速度^[21,22]。所以, Nb 在合金中的含量越高, 晶粒越为细小。

2.3 Nb 对 15Cr-15Ni-Ti-xNb 奥氏体不锈钢长期时效组织的影响

图 5 为 3 种合金在 850 °C 下时效处理 1000 h 后的金相组织。与固溶处理后的组织相比, 经过长时间时效后, 3 种合金的晶粒变化较小, 且基体中有大量的析出相析出。可见, 新形成的析出相钉扎了晶界, 抑制了晶粒的粗化。图 6 为 3 种合金 850 °C 下时效 1000 h 后的 SEM 组织, 与固溶态相比, 时效态的 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中不仅有(Ti,Mo)C 碳化物, 还有块状析出相析出(图 6a)。而且随着 Nb 含量的增加, 组织中的

块状析出相数量增多, 如图 6b。而当 Nb 添加量为 0.46% 时, 析出相的尺寸减小(图 6c)。

图 7 是 3 种合金在 850 °C 下时效处理 1000 h 后的 TEM 照片。除(Ti,Mo)C 和(Nb,Ti)C 外, 组织中的块状析出相主要为 Sigma 相。Sigma 相在 3 种合金中主要有 2 种存在形式, 一是在晶界处单独析出, 如图 7d, 7e, 7f。另外一部分 Sigma 相主要在晶内析出, 且主要与(Ti,Mo)C 或(Nb,Ti)C 伴生存在, 如图 7 所示。值得注意的是, 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中块状 Sigma 相是富含 Fe、Cr 和 Mo 元素(如图 7g), 晶体结构为简单四方, 晶格常数为 $a=b=0.821$ nm, $c=0.495$ nm。而 15Cr-15Ni-Ti-0.21/0.46Nb 合金中, Sigma 相富含 Fe、Cr、Mo 和 Nb 元素(图 7h)。

图 8 为 3 种合金中与 Sigma 相伴生长大的 MC 碳化物的化学成分。在长期时效过程中, 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中析出的(Ti,Mo)C 较 15Cr-15Ni-Ti-0.21/0.46Nb 合金中(Nb,Ti)C 相具有更高的 Mo 含量。由此可以推知, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在热时效处理过程中析出(Nb,Ti)C 相时, 由于 Nb 抑制 Mo 在 MC 中的富集, 使得 Mo 元素更多的保留在基体中, 同时(Nb,Ti)C 碳化物的形成, 会造成其周围基体贫碳, 为 Sigma 相的析出创造了有利条件。在 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中, Sigma 中的 Fe 和 Cr 含量较多, Mo 含量较少, 这应该是与之伴生析出的(Ti,Mo)C 消耗了更多的 Mo 元素所导致的。而随着 Nb 增加, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金中的 Sigma 相 Cr 含量下降, Mo 含量增加, 与 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中析出的 Sigma 相 Mo 元素含量相比, 15Cr-15Ni-Ti-0.21/0.46Nb 合金中 Sigma 相 Mo 含量约为其 2 倍, 最高为 36%, 但是 Nb 添加量达到 0.46%时, Mo 含量略微下降, 如图 8b。可见, 与 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金相比, Nb 减少了 MC 中 Mo 含量, 却更有利于 Mo 在 Sigma 中的富集, 并促进 Sigma 相的析出, 且当 Nb 含量到达一定量时, Sigma 相中的 Mo 含量变化较小。

采用 Bramfitt^[23]提出两相间最低错配度计算公式 (1) 进一步计算了 3 种合金中 MC 型碳化物与 Sigma 相间的错配度 δ , 分析 Nb 对 Sigma 相析出的影响。由

于 MC 型碳化物与四方结构的 Sigma 相晶体结构相似, 属于简单的方形结构, 故而简化碳化物与 Sigma 相的组成, 以晶格常数代替原子间距。表 2 中的晶格常数是从小 XRD 配套的 2004 年标准 PDF 卡片数据库中读取的。

$$\delta = \frac{|d_1 - d_2|}{d_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中, δ 为错配度, d_1 为母相的原子间距, d_2 为新相的原子间距。

以 Sigma 相为新相, MC 型碳化物为母相, 依据公式(1)对立方晶系的 MoC、TiC、NbC 与四方晶系的 Sigma 相间的晶格错配度进行计算, 其中计算结果见表 3 所示。与含 Mo、含 Ti 的碳化物相比, 含 Nb 的碳化物与 Sigma 相间晶格错配度最小。可见 Nb 的碳化物更有可能为新相 Sigma 相的形核提供一个低能界面, 从而降低 Sigma 相形核所需界面能的能障, 促进 Sigma 相析出。

综上所述, 与 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金相比, 在长期热时效过程中, 随着 Nb 的添加, Nb 抑制了 MC 中 Mo 的富集, 却有利于 Nb、Mo 元素在 Sigma 中的富集, 同时 Sigma 相尺寸变小, 分布更为弥散。而且与含 Mo、Ti 的 MC 碳化物相比, 含 Nb 的 MC 碳化物与 Sigma 相间晶格错配度最小。因此, 在 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金中添加一定量的 Nb 元素, 会促进 Sigma 相更为弥散、细小的析出。

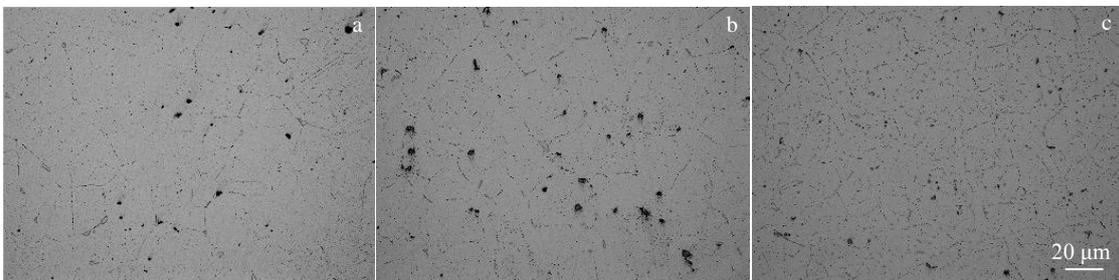


图 5 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的金相组织

Fig.5 OM microstructures of the alloys after aging treatment at 850 °C for 1000 h: (a) 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, (b) 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb, and (c) 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb

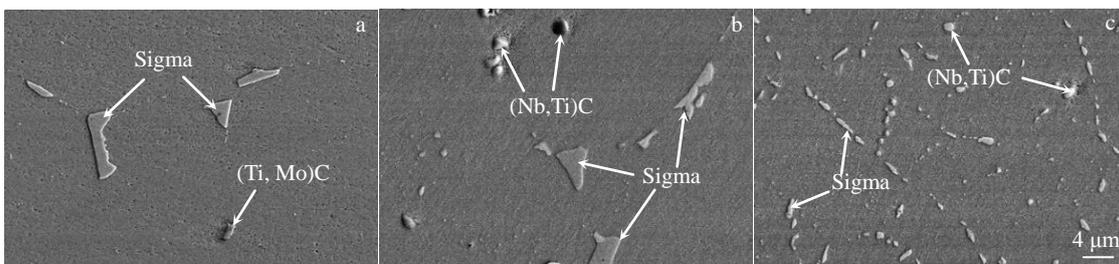


图 6 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的 SEM 组织

Fig.6 SEM microstructures of the alloys after aging treatment at 850 °C for 1000 h: (a) 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, (b) 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb, and (c) 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb

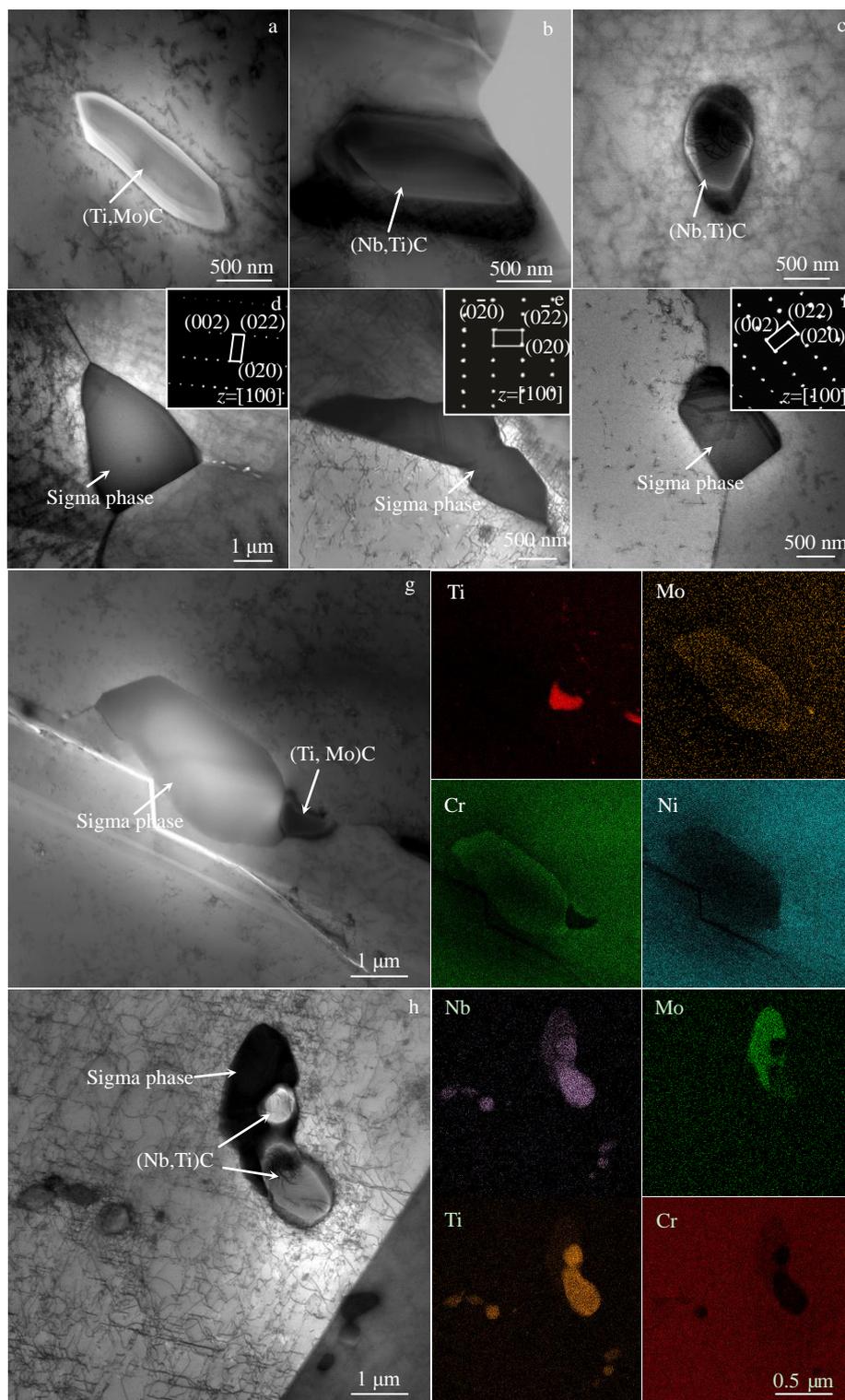


图 7 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的 TEM 照片和 SAED 花样及 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金经过 850 °C 时效 1000 h 后 (Ti,Mo)C 与基体界面的 Sigma 相元素面分布
 Fig.7 TEM images and SAED patterns of the alloys after aging treatment at 850 °C for 1000 h: (a, d) 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, (b, e) 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb, (c, f) 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb; EDS element mappings of Sigma phase and MC carbide in 15Cr-15Ni-Ti-0Nb (g) and 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb (h) alloy after aging treatment at 850 °C for 1000 h

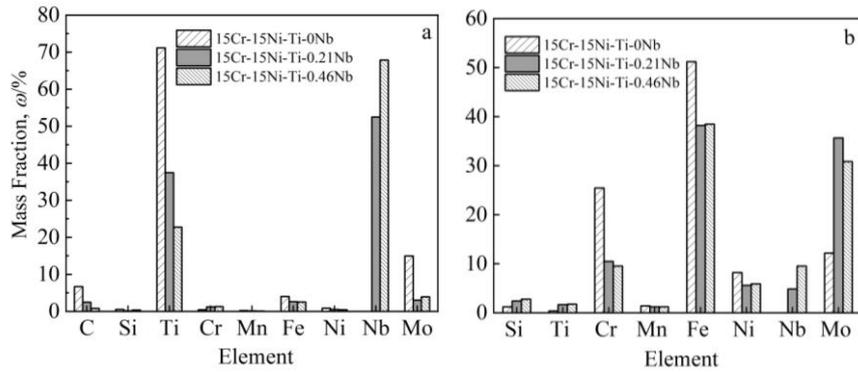


图 8 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金 850 °C 时效 1000 h 后 EDS 能谱分析: Sigma 相附近的 MC 碳化物, MC 与基体界面的 Sigma 相

Fig.8 Chemical composition of MC carbide close to Sigma phase (a), and Sigma phase close to MC carbide (b) in 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after aging treatment at 850 °C for 1000 h

表 2 奥氏体不锈钢中 MC 碳化物和 Sigma 相的晶体结构类型

Table 2 Crystal structures of MC carbides and Sigma phase in austenitic stainless steel

Precipitation	Crystal systems	Lattice constant/nm		
		a	b	c
MoC	Cubic crystal systems	0.427	0.427	0.427
TiC	Cubic crystal systems	0.4327	0.4327	0.4327
NbC	Cubic crystal systems	0.4470	0.4470	0.4470
Sigma	Tetragonal system	0.9170	0.9170	0.4741

表 3 不同 MC 碳化物与 Sigma 相间的错配度计算结果

Table 3 Calculated results of disregistry between different types of MC carbide and Sigma phase

MC carbide	Atomic spacing of MC carbide/nm $d_1=a=b=c$	Atomic spacing of Sigma/nm $d_2=c$	Lattice disregistry with Sigma/%
MoC	0.427	0.4741	11
TiC	0.4327	0.4741	9.6
NbC	0.4470	0.4741	6

2.4 Nb 对 15Cr-15Ni-Ti-xNb 奥氏体不锈钢拉伸性能的影响

图 9 为 3 种不同成分的 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶处理 2 h 后的室温和 650 °C 拉伸性能。在室温拉伸时, 随着 Nb 的增加, 合金的屈服强度先增加后降低, 而抗拉强度略有增加, 最高抗拉强度为 550 MPa。3 种合金的延伸率基本保持在 60% 左右, Nb 元素的增加对延伸率的影响较小 (图 9a)。图 9b 为 3 种合金在 650 °C 温度下的拉伸性能, 可见 Nb 元素的增加对 3 种合金的屈服强度和抗拉强度影响较小, 但与室温拉伸相比, 屈服强度和抗拉强度约降低 70~150 MPa, 延伸率从 60% 下降到 45% 左右。

图 10 为 3 种不同成分的奥氏体不锈钢在 850 °C 时效 1000 h 后的室温和 650 °C 拉伸性能。15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金室温拉伸的屈服强度和抗拉强度分别为 214 和 528.5 MPa, 而 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金室温拉伸的屈服强度和抗拉强度为 224.5 和 559 MPa, 伸长率分别是 59% 和 52.5%。可见随着 Nb 的增加, 合金的室温拉伸屈服强度和抗拉强度略有增加, 而延伸率稍有下降。与 3 种合金固溶后的室温拉伸性能相比, 3 种时效态合金的屈服和抗拉强度变化较小。而时效态的 3 种合金在 650 °C 拉伸时, 合金的屈服强度、抗拉强度和延伸率几乎不变, 波动很小, 这说明这 3 种合金的屈服强度、抗拉强度和伸长率对 Nb 的增加并不敏感。与固溶后的 650 °C 拉伸性能相比, 时效后 3 种合金屈服强度、伸长率几乎并未降低, 抗拉强度略有下降, 降幅为 50~70 MPa。综上所述, 与固溶态合金的拉伸性能相比, 3 种合金在 850 °C 时效 1000 h 后, 室温和 650 °C 拉伸性能非常稳定, 并未出现大幅下降。即使时效后组织中有弥散析出的 Sigma 相, 也未对合金的拉伸性能造成破坏性影响。

图 11 为 15Cr-15Ni-Ti-0Nb、15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb 和 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的室温和 650 °C 拉伸断口形貌。从图中可以看出, 时效后的 3 种合金, 室温拉伸断口上都分布着大量的韧窝, 同时存在着深浅不一的孔洞, 且分布不均匀。但随着 Nb 的增加, 孔洞有所减少, 韧窝分布更加细小而均匀, 如图 11b, 11c 所示。图 11d~11f 为 3 种合金时效后的 650 °C 拉伸断口形貌, 3 种合金的高温拉伸断口都呈现网状韧窝形貌, 类似于抛物线形, 且韧窝较浅。可见, 3 种材料在 850 °C 时效 1000 h 后, 在室温和 650 °C 拉伸时都为韧性断裂。

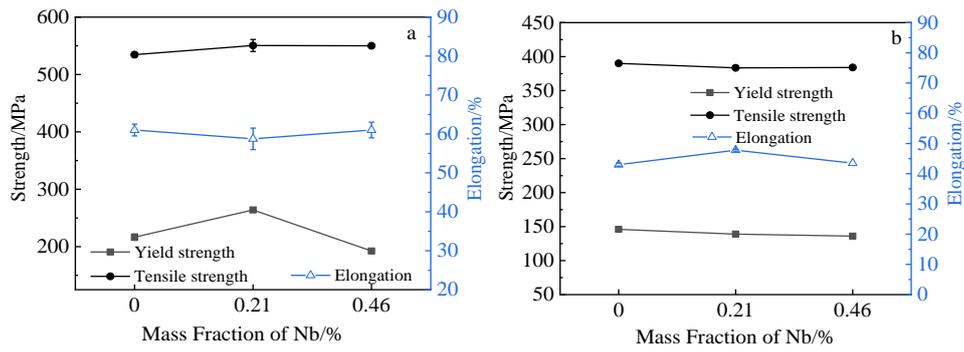


图 9 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 1120 °C 固溶 2 h 后的室温和 650 °C 拉伸性能

Fig.9 Room temperature (a) and 650 °C (b) tensile properties of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after solution treatment at 1120 °C for 2 h

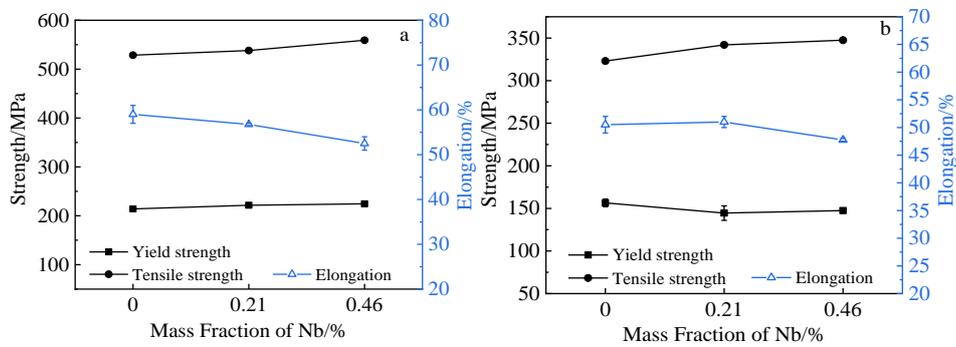


图 10 15Cr-15Ni-Ti-xNb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的室温和 650 °C 拉伸性能

Fig.10 Room temperature (a) and 650 °C (b) tensile properties of 15Cr-15Ni-Ti-xNb alloy after aging treatment at 850 °C for 1000 h

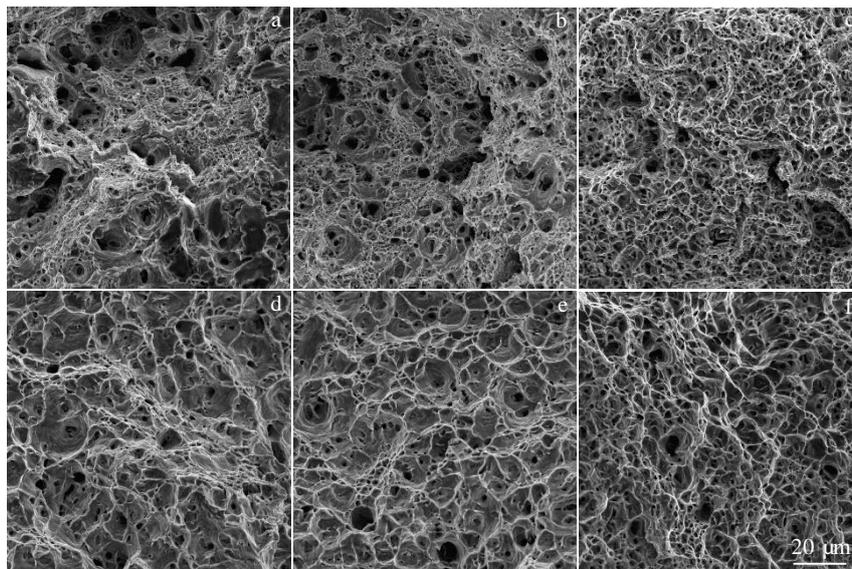


图 11 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的室温及 650 °C 拉伸断口形貌

Fig.11 SEM morphologies of room temperature (a-c) and 650 °C (d-f) tensile fracture surfaces of 15Cr-15Ni-Ti-0Nb (a, d), 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb (b, e), and 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb alloy after aging treatment at 850 °C for 1000 h

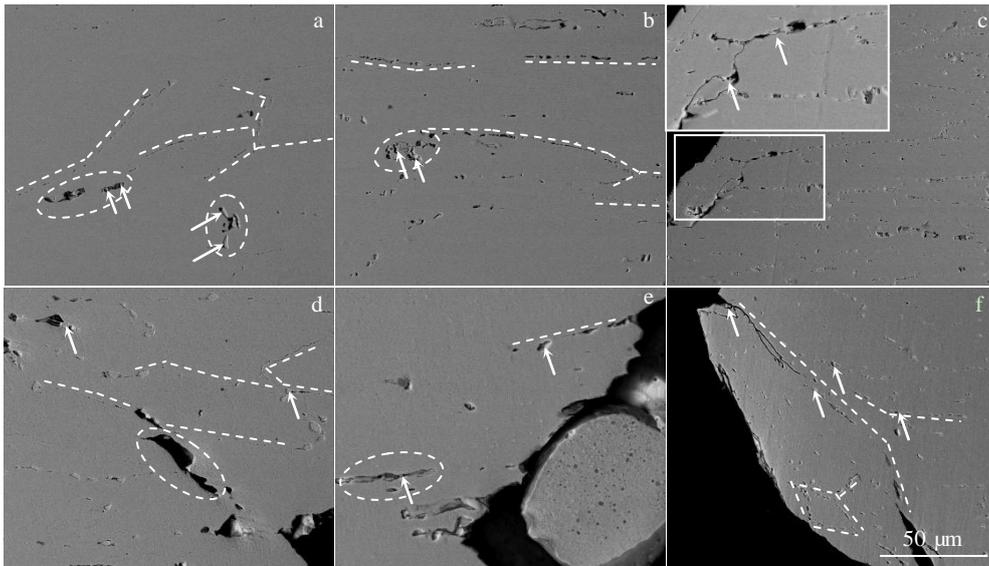


图 12 15Cr-15Ni-Ti-0Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb, 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb 合金在 850 °C 时效 1000 h 后的室温及 650 °C 拉伸试样断口纵截面的背散射电子像

Fig.12 SEM-BE images of longitudinal section near room temperature (a~c) and 650 °C (d~f) tensile fracture surfaces of 15Cr-15Ni-Ti-0Nb (a, d), 15Cr-15Ni-Ti-0.21Nb (b, e), and 15Cr-15Ni-Ti-0.46Nb (c, f) alloy after aging treatment at 850 °C for 1000 h

图 12 所示为不同 Nb 含量的 15-15Ti 奥氏体不锈钢拉伸断口的纵截面组织形貌。从图中可以看出, 时效后的合金, 无论是室温拉伸还是 650 °C 拉伸, 都是沿 Sigma 相与奥氏体基体界面断裂。这是因为 Sigma 相与奥氏体基体不共格, 界面具有较高的界面能, 导致界面结合强度较低^[24,25]; 而且, Sigma 相是硬脆相, 裂纹会优先在 Sigma 相处形成 (图 12 中箭头所示)。然而, 在热时效时组织中析出的 Sigma 相并不会严重削弱材料的力学性能。这主要是因为 Nb 含量的增加, 促进小尺寸的 Sigma 相在基体中弥散析出, 同时析出的 (Ti,Mo)C 或 (Nb,Ti)C 抑制晶粒粗化。通过 Sigma 相和 MC 相的析出强化和细晶强化作用, 有效地弥补了 Sigma 相作为硬脆相对力学性能的不利影响。因此, 即使在 850 °C 时效 1000 h, 3 种合金中有块状 Sigma 相析出, 但因为其晶粒细小、分布弥散, 对合金力学性能的影响也比较小, 这也正说明了合金在长期运行温度下的力学性能非常稳定。

3 结 论

1) 3 种不同 Nb 含量的 15-15Ti 奥氏体不锈钢经 1120 °C 固溶处理 2 h 后, 组织中除新析出的细小弥散 MC 相外, 还存在少量的块状初生 MC 碳化物。Nb 可取代 (Ti,Mo)C 相中部分 Ti、Mo 原子, 在 0.21%Nb 和 0.46%Nb 合金中形成富 Nb 的 (Nb,Ti)C, 而且随着 Nb

含量的增加, 固溶态的奥氏体晶粒尺寸变小。

2) 与不含 Nb 的 15Cr-15Ni-Ti-0Nb 合金相比, 经 850 °C 热时效 1000 h 后, 15Cr-15Ni-Ti-0.21/0.46Nb 合金中 MC 相的 Mo 含量较低, 却更有利于 Nb、Mo 元素在 Sigma 相中的富集, 并促进了 Sigma 相弥散、细小析出。

3) Nb 元素的增加对 3 种固溶态合金室温、650 °C 下拉伸性能的影响较小, 经 850 °C 热时效 1000 h 后, 即使组织中析出了硬脆的 Sigma 相, 但对 3 种合金的室温和 650 °C 拉伸性能影响较小。

参考文献 References

- [1] Mannan S L, Chetal S C, Baldev Raj *et al.* *Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 223: 175
- [2] Jayakumar T, Mathew M D, Laha K *et al.* *Nuclear Engineering and Design*[J], 2013, 265: 1175
- [3] Ehrlich K, Packan N H. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1973, 46(1): 77
- [4] Garner F A, Wolfer W G. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1981, 102(1-2): 143
- [5] Mazey D J, Harries D R, Hudson J A. *Journal of Nuclear Materials*[J], 1980, 89(1): 155
- [6] Mititaka Terasawa, Masayuki Shimada, Shigeo Nakahigashi *et al.* *Journal of Nuclear Science and Technology*[J], 1982, 19(8): 646

- [7] Watanabe H, Garner F A, Muroga T *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1995, 225: 76
- [8] Huang Hefei(黄鹤飞), Li Jianjian(李健健), Liu Ren(刘仁) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2014, 50(10): 1189
- [9] Hiroshi Kawanishi, Masayuki Nodaka, Naoto Sekimura ShioriIshino *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1984, 122(1-3): 284
- [10] Liu B X, Lai S L, Sun J G *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1990, 175(1-2): 129
- [11] Takahashi H, Ohnuki S, Osanai H *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 1984, 122(1-3): 327
- [12] Zhao J, Wang H, Cheng C Q *et al. Materials at High Temperatures*[J], 2015, 32(5): 461
- [13] Robinson P W, Jack D H. *Journal of Heat Treating*[J], 1985, 4(1): 69
- [14] Lo K H, Shek C H, Lai J K L. *Materials Science and Engineering R*[J], 2009, 65(4-6): 39
- [15] Zhang Xu, Li Dianzhong, Li Yiyi *et al. Journal of Materials Science and Technology*[J], 2019, 35: 520
- [16] Zhang Zhen, Hua Zhengfei, Tu Haoyun *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2017, 68(10): 74
- [17] Oliveira M P, Zhang W, Yu H Y *et al. Energy Mater*[C]. Pittsburgh, PA: The Minerals, Metals & Materials Society, 2014: 271
- [18] Noble A V, Noble K W. *Materials Science Engineering A*[J], 1991, 138(2): 159
- [19] Schwind M, Kallqvist J, Nilsson J O *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48(10): 2473
- [20] Javaheri V, Shahri F, Mohammadnezhad M *et al. JMEPEG*[J], 2014, 23(10): 3558
- [21] Gao W L, Leng Y, Fu D F *et al. Materials and Design*[J], 2016, 105: 114
- [22] Wu H, Ju B, Tang D *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2015, 622: 61
- [23] Bramfitt Bruce L. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 1970, 1(7): 1987
- [24] Wang Yongqiang(王永强), Yang Bin(杨滨), Li Na(李娜) *et al. Acta Metallurgica Sinica(金属学报)*[J], 2015, 52(1): 17
- [25] Wang Zhinan(王志楠), Liang Tian(梁田), Zhang Long(张龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2015, 44(5): 1169

Effect of Niobium Content on the Microstructure and Tensile Properties of 15Cr-15Ni Titanium-Modified Austenitic Stainless Steel Used as Core Components in Liquid Metal-Cooled Fast Reactors (LMFR)

Qiao Yufei¹, Chen Sihan², Ren Yuanyuan³, Liang Tian², Liu Chunming¹, Ma Yingche², Liu Kui²

(1. School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Shi-changxu Innovation Center for Advanced Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: This study investigated the precipitated phases and tensile properties of titanium-stabilized 15Cr-15Ni austenitic stainless steel with different niobium contents (0wt%, 0.2wt%, 0.46wt%). The types, morphology and distribution of precipitated phases after solution treatment and aging treatment were characterized by OM, SEM, and TEM. Results show that Ti and Mo are partly replaced by Nb in (Ti,Mo)C phase to form a Nb-rich (Nb,Ti)C phase in 0.21wt% Nb and 0.46wt% Nb alloys. What's more, the increase of Nb content refines austenite matrix structure after solution treatment. The main phases in the alloy after aging at 850 °C for 1000 h are Sigma and MC carbides. The increase of Nb content not only promotes the enrichment of Nb and Mo in Sigma phase, but also makes the phase become finer and more dispersed. The mechanical results of the alloy with Nb in the range of 0wt%, 0.2wt%, 0.46wt% show that Nb content has little effect on the tensile properties of the alloy at room temperature and 650 °C. In aged samples, Sigma phases are promoted by the increasing content of Nb, but these precipitated phases do not show obvious effect on the tensile properties.

Key words: liquid metal-cooled fast reactors (LMFR); cladding material; austenitic stainless steel; Sigma phase; tensile property