



Research
Materials Genome Engineering—Article

Grade 91 钢抗蠕变性能的计算热力学研究

Andrew Smith^a, Mohammad Asadikiya^{a,b}, Mei Yang^b, Jiuhua Chen^a, Yu Zhong^{a,b,*}

^a Department of Mechanical and Materials Engineering, Florida International University, Miami, FL 33174, USA

^b Mechanical Engineering Department, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, MA 01609, USA

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 August 2018

Revised 13 April 2019

Accepted 28 June 2019

Available online 11 December 2019

关键词

Grade 91 钢
抗蠕变性能
铁素体-马氏体钢
焊缝组织
计算热力学
第二相
合金成分

摘要

本研究旨在了解在焊接Grade 91 (Gr.91) 钢时, 热影响区 (HAZ) 内不同的临界温度与第二相的稳定性之间的关系。IV型开裂出现在Gr.91钢的焊接热影响区。先前的研究表明, Gr.91钢的开裂失效与其抗蠕变性能有关, 而Gr.91钢中第二相的稳定性对其抗蠕变性能有着举足轻重的影响。本研究运用计算热力学方法预测了Gr.91钢中的第二相, 即 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相的稳定性。平衡凝固和Scheil凝固模拟方法分别被用于研究Gr.91钢在焊接过程中的相稳定性。本文讨论了四个不同临界温度, 即Ac1 (加热时奥氏体开始生成的温度)、Ac3 (加热时奥氏体转变的终了温度)、 $M_{23}C_6$ 相及Z相的阈值温度对热影响区的厚度和相稳定性的影响。本研究的模拟结果解释了Gr.91钢抗蠕变性能的影响机理, 并为如何通过优化钢的成分、焊接和热处理工艺参数提高钢的高温抗蠕变性能提供了一种可行的解决方案。同时, 本工作的模拟结果为新型合金的研发, 即通过提高钢的抗蠕变性能来防止IV型开裂提供了指导。

© 2020 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

Grade 91 (Gr.91) 钢是一种高铬 (Cr) 铁素体-马氏体结构钢。这种结构钢最初在20世纪70年代由美国橡树岭国家实验室 (Oak Ridge National Laboratory) 发明制造, 现已被广泛应用于电力工业, 如厚壁锅炉部件 [1]。这种合金钢在基体和晶界中形成了细小弥散的第二相 $M_{23}C_6$ 微粒和MX微粒, 因而具有较好的抗蠕变性能。然而, 已有研究证实了两种可能引起早期蠕变失效的机理。早期蠕变失效会进一步引起热影响区 (HAZ) 的IV型开裂, 这一现象在短期或长期的蠕变试验中都被观察到。短期蠕变试验在较高的温度和应力下进行, 而

长期蠕变试验的试验温度和试验应力都较低。在短期蠕变试验的高温和高应力下发生的 $M_{23}C_6$ 微粒粗化是引起早期蠕变失效的第一个机理 [2–4]。 $M_{23}C_6$ 相由于粒径极小, 所以在初始微观结构中被视为有益相。然而, 随着热处理的进行, $M_{23}C_6$ 相的相分数增加, 同时粒径粗化, 因此, $M_{23}C_6$ 相由有益相转变为损害抗蠕变性能的有害相。引起早期蠕变失效的第二个机理发生在长期蠕变试验 [3,5–7] 的低温和低应力下, 有害相Z相的析出会“吞噬” (eat) 细小的MX相。

数十年来, 关于Gr.91钢蠕变失效的研究涉及了大量热力学、动力学和晶体学的调查, 其中大部分针对的是蠕变失效的直接模拟 [3,8,9]。尽管人们普遍认为计算

* Corresponding author.

E-mail address: yzhong@wpi.edu (Y. Zhong)

热力学是预测和指导新型合金（尤其是钢）设计的重要手段，但对于与Gr.91钢抗蠕变性能直接相关的关键第二相的相稳定性的基础研究却非常匮乏。针对这个问题，本文对Gr.91钢进行了热力学研究，以便检验不同临界温度与热影响区中 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相的稳定性之间的关系。这种关系可以预测和改进Gr.91钢在短期和长期服役过程中的抗蠕变性能。这项研究为全面了解如何通过优化合金成分来提高钢的抗蠕变性能提供了一种有效的方法。

2. 文献综述

2.1. Gr.91 钢的 IV 型开裂和抗蠕变性能

抗蠕变性能弱化是导致焊接Gr.91钢在重复循环载荷下出现IV型开裂的主要原因。IV型开裂主要出现在焊接热影响区的外边缘区，更确切地说是细晶热影响区（FGHAZ）和临界热影响区（ICHAZ）（图1）。下文将针对焊接热影响区的形成展开更详细的解释。为了理解IV型开裂的形成机理及其抑制方法，相关研究人员已经开展了许多工作。尽管这些工作提供了许多建议，但导致热影响区严重失效的准确机理仍是未知的[10–15]。从热力学角度分析，第二相，如 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相不仅会改变热影响区的微观结构，而且还会直接影响合金在长期和短期服役过程中的失效。合金第二相的形成及其相稳定性由合金成分、焊接工艺参数（如温度梯度）、合金的服役条件等因素决定。因此，热力学模拟是研究第二相的形成和稳定性的一种有效方法，该方法也有助于确定IV型开裂的潜在发生机理。

2.2. 热影响区的微观结构

热影响区作为IV型开裂的多发区域，是最可能发生早期蠕变失效的区域。影响热影响区及其分区的微观结构演化的三个主要因素分别是：① 焊接峰值温度；② Ac_1 和 Ac_3 温度（定义见下文）；③ $M_{23}C_6$ 碳化物的形成和溶解[15,16]。因为MX相在焊接过程中不会溶解或失稳[17]，所以在热影响区的形成过程中，MX相并没有被考虑在内。研究表明，因为MX相热稳定性较高、粗化程度小且又弥散分布在微观结构内，所以它不会发生很大变化[17,18]。因此， $M_{23}C_6$ 相的稳定性和粗化程度成为大多数热影响区形成研究的重点。

图1显示了Gr.91钢热影响区的微观结构示意图以及其三个分区的分布情况。焊接之后，Gr.91钢的热影响

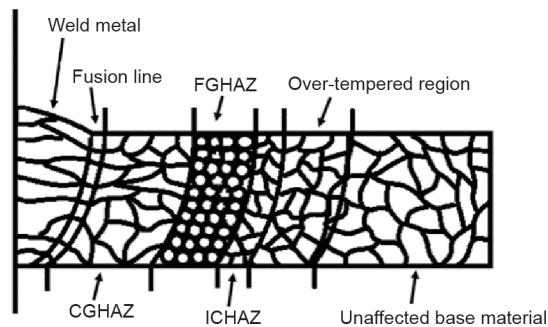


图1. 焊接过程中形成的热影响区及其三个分区，即粗晶热影响区（CGHAZ）、FGHAZ和ICHAZ的微观结构示意图。

区形成三个分区：CGHAZ、FGHAZ和ICHAZ。人们普遍认为热影响区的微观结构与两个临界温度（即 Ac_1 和 Ac_3 ）密切相关。 Ac_1 是奥氏体开始生成的温度， Ac_3 是奥氏体转变终了的温度。紧邻焊缝金属的区域是熔合线附近的CGHAZ。在焊接过程中，CGHAZ的峰值温度超出了临界温度 Ac_3 和 $M_{23}C_6$ 相稳定区的上限温度。由于温度过高，位于晶界处的 $M_{23}C_6$ 微粒溶入奥氏体，随之，晶界钉扎力减小，晶粒变粗变大。FGHAZ紧邻CGHAZ。虽然FGHAZ的峰值温度超出临界温度 Ac_3 ，但还在 $M_{23}C_6$ 相稳定的温度范围内，因此，晶界处的 $M_{23}C_6$ 微粒不会发生溶解，并且在 $M_{23}C_6$ 相的钉扎力作用下，形成细小的晶粒。

ICHAZ是三个分区中最小、距离熔合线最远的一个区域。该区的峰值温度在 Ac_1 到 Ac_3 之间。ICHAZ与其他两个区域的不同之处在于，该区域冷却后的组织是马氏体和铁素体的混合物，而CGHAZ和FGHAZ冷却后的组织主要是马氏体。因此，从热力学角度看， $M_{23}C_6$ 相稳定区的上限温度和 Ac 温度是决定热影响区分区微观结构的关键因素。 Ac_3 决定了CGHAZ和FGHAZ的边界位置， Ac_1 决定了ICHAZ和过热回火区的边界位置。

2.3. 长期蠕变失效

Gr.91钢的长期蠕变试验是在测试温度低至550℃、测试应力低于100 MPa的条件下，对材料的 10^5 h及以上的蠕变寿命进行的测试[5,7,18–20]。试验观察到了Z相的形成及其对材料抗蠕变性能的削弱作用[21]。在过去的几十年，关于Z相的专题研究层出不穷。研究结果发现Z相的形成会导致细小MX碳氮化合物[M(C, N)]含量的减少和富铌(Nb)的MX相(NbX)的消失[22,23]。细小MX碳氮化合物和富铌MX相都有利于材料热影响区的抗蠕变性能。因此，钢中Z相的形成对长期服役过

程中出现的抗蠕变性能的失效起决定性作用。

2.4. 短期蠕变失效

加速蠕变失效测试是为研究短时间内的抗蠕变性能的机理而设计出的测试方法。例如，取决于测试前的热处理条件，短期蠕变失效的寿命为100~1000 h、温度为575~650 °C [24]、应力为100~200 MPa [3,24]。试验表明， $M_{23}C_6$ 微粒的增加和粗化会影响热影响区的微观结构并降低抗蠕变性能。

$M_{23}C_6$ 微粒的粗化受到很多因素的影响，比如热影响区蠕变空洞的存在[25–27]和中子辐射[28–31]。然而，奥斯瓦尔德熟化效应(Ostwald ripening effect) [20,32–35]最好地解释了 $M_{23}C_6$ 微粒的粗化机理。此效应发生在析出的最后阶段，主要受材料工作温度的影响。温度越高， $M_{23}C_6$ 微粒的粗化率越高。

2.5. 与 Gr.91 体系中第二相相关的元素

为了研究在各种服役温度下，Gr.91钢的抗蠕变性能下降的机理，了解第二相的构成及其每个构成元素在第二相（如 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相）形成中的促进作用很有必要。表1列出了美国机械工程师协会（ASME）标准下的每种元素的浓度范围[36]。碳化物 $M_{23}C_6$ 相中的“M”代表金属Cr、铁（Fe）或钼（Mo）。MX中的“M”代表钒（V）或Nb。MX相中的“X”代表碳（C）或氮（N）。“X”在材料中的不断变化使这些相位转化为碳化物（MC）、氮化物（MN）或碳氮化合物[M(C,N)] [37]。在材料的长期服役中，Z相在较低的温度下形成[5]。Z相的晶体结构具有三个不同的点阵：(Fe, Cr)、(Mo, V, Nb)、(N, Va)，其中Va代表空位。由于Fe和Mo的浓度极低，为了方便理解，本文用符号Cr(V, Nb)N表示Z相。

通常情况下，Gr.91钢中的元素分为铁素体（ α -Fe）稳定剂和奥氏体（ γ -Fe）稳定剂两类，它们会影响Ac温度和第二相的稳定温度范围。 α -Fe稳定剂是指添加在钢中，并在 α -Fe相中的溶解度较大的合金元素，这些合金元素会导致合金的Ac温度上升。相反， γ -Fe稳定剂是指在 γ -Fe相中的溶解度较大的合金元素，它们会导致Ac

温度的下降。C和N属于 γ -Fe稳定剂[38]。这两种元素对于正火和回火过程中析出和粗化的MX相以及 $M_{23}C_6$ 相的稳定性起关键作用。Cr是一种 α -Fe稳定剂[38]，是合金中最重要的元素。在足够高的浓度下，Cr可以防止水性条件下的氧化和腐蚀反应。Cr是在热处理初始阶段主要第二相碳化物 $M_{23}C_6$ 相形成所需的必要元素。如果成分发生了改变，其他第二相，如 M_7C_3 （ Cr_7C_3 ）和 M_2X （ Cr_2N ）也会析出[38,39]。Mo是一种 α -Fe稳定剂，可为 $M_{23}C_6$ （ $Mo_{23}C_6$ ）碳化物提供固溶度[38]。与此同时，为了防止Laves相(Fe,Cr)₂(Mo,W)和 δ 相的形成，需要控制Mo的添加量[37]。当Cr的含量较低时， M_2C (Mo_2C)也会形成[39]。最后，V和Nb（ γ -Fe稳定剂[38]）是促进MX相形成的重要元素，尤其在Gr.91钢中。MX相即使在高于正火温度的情况下也极其稳定，这使其难以形成，但有利于改善其抗蠕变性能。

3. 热力学分析

本文利用Thermo-Calc计算软件及其对应的TCFE8数据库，在计算热力学的基础上，采取相图计算（CALPHAD）方法，确定了Gr.91体系中关键第二相（即 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相）的稳定性。相图计算方法最早由Kaufman [40]提出，用于模拟多组分材料及其相应的平衡相。相图计算的基本概念是收集和分析各个相的热力学数据，并用这些数据预测材料在不同温度、压力和成分条件下的性能[41–48]。

表1展示了基于Gr.91体系的化学成分。此处比较了ASME标准[36]下每种元素的质量分数与模拟试验采用的元素成分。此合金由13种以上元素组成，但是，本热力学模拟试验仅选择了最关键的元素来预测第二相的稳定性。因此，此次试验选择Fe-Cr-C-V-Nb-Mo-N（基于Gr.91体系）合金为基准体系。

3.1. Gr.91 体系的垂直截面图

图2显示了Gr.91体系随C浓度变化的垂直截面图。更具体地说，图2（a）显示了温度为600~1600 °C、C浓

表1 ASME标准[36]下的Gr.91钢的化学成分和本模拟研究中所采用的成分

Status	Elements (wt%)												
	Cr	C	V	Nb	Mo	N	Mn	P	S	Si	Al	Ti	Zr
ASME standard	7.90–9.60	0.06–0.15	0.16–0.27	0.05–0.11	0.80–1.10	0.025–0.080	0.25–0.66	0.025 (max)	0.012 (max)	0.18–0.56	0.02 (max)	0.01 (max)	0.01 (max)
Simulation	8.75	0.10	0.215	0.08	0.95	0.05	–	–	–	–	–	–	–

度为0~0.2 wt%的垂直截面图；图2 (b) 显示了温度为700~1000 °C、C浓度为0~0.15 wt%的垂直截面图。这些垂直截面图显示了 α 相和 γ 相以及关键第二相（包括MX相、 $M_{23}C_6$ 相和Z相）的相稳定区域。

值得注意的是，MX相与 γ 基体相拥有相同的面心立方（fcc）晶体结构。但是，MX的吉布斯自由能存在溶解度间隙，即在特定的温度区域内可能会形成两个成分不同的面心立方的MX相。这一结果与该合金的其他子体系的实验观察结果相吻合[49–53]。本文后面将详细讨论MX相和 γ 相的吉布斯自由能。MX相是具有两个亚点阵的固溶体相，即(V,Nb)(C,N)。第一个亚点阵主要由V和Nb构成，而第二个亚点阵主要由C和N构成。本文分别用MX1和MX2表示不同的MX相。MX1表示在第二个亚点阵中N比C多的MX相，而MX2是C比N多的MX相。

基于本研究可知， $M_{23}C_6$ 相，即(Cr,Fe,Mo) $_{23}C_6$ 的组成在该合金钢中基本保持不变。 $M_{23}C_6$ 相主要在低温区形成，并且第一个亚点阵主要由Cr占据[38]。Z相，即(Fe,Cr)(Mo,V,Nb)(N,Va)的形成温度比 $M_{23}C_6$ 相更低。Z相的组成也基本保持不变，其中Cr和V分别是Z相第一个和第二个亚点阵中的主要元素[23]。

当C浓度为0.05 wt%时，MX1相首先在1243~896 °C的温度区间内析出。当温度降至Ac3温度（896 °C）时， γ 相开始转变为 α 相。随着温度不断降低，其他两个第二相（即 $M_{23}C_6$ 相和Z相）逐渐稳定。需要指出的是，在C浓度高于0.1 wt%的区域中，因为存在溶解度间隙，两种类型的MX相，即MX1相和MX2相变得稳定。例如，

如图2 (a) 所示，随着C浓度的增加，在温度为1000 °C且C浓度为0.155 wt%的相区间，稳定相从 $\gamma + MX1$ 变为 $\gamma + MX1 + MX2$ 。

3.2. 面心立方结构的 γ 相和MX相的吉布斯能

相图计算方法中，同一晶体结构的相通常只用一个吉布斯自由能来描述[23]。上文已指出， γ 相、MX1相和MX2相均是面心立方结构。MX相对抗蠕变性能是有益的。因为在短期服役中，与 $M_{23}C_6$ 相相比，MX相具有较高的热力学稳定性和极低的粗化速率[38]。因此有必要对MX相进行仔细研究。图3展示了1000 °C下 γ 相、MX1相和MX2相的吉布斯自由能。由图可知，虽然这三个相的晶体结构相同，但是其吉布斯自由能却有很大的差异。在C浓度小于0.15 wt%的区域中，仅有 γ 相和MX1相两个稳定相，而MX2相则稳定在C浓度较高的区域。这一结果清楚地解释了图2 (a) 中1000 °C下发生的相变。

3.3. 发生奥氏体转变的最小 Ac1 温度和铁素体临界 Ac3 温度

两个Ac温度，即Ac1和Ac3温度对理解热影响区的相稳定性和微观结构的演变至关重要。上文已指出，Ac3温度决定了FGHAZ和ICHAZ的边界，而Ac1温度决定了ICHAZ和过热回火区的边界（图1）。所以，Ac1和Ac3与IV型开裂的形成密切相关，因此，有必要对影响Ac1和Ac3温度的因素进行研究。图4显示了Gr.91体系中的Ac1和Ac3的模拟结果（实线）与Fe-C二元相图（虚

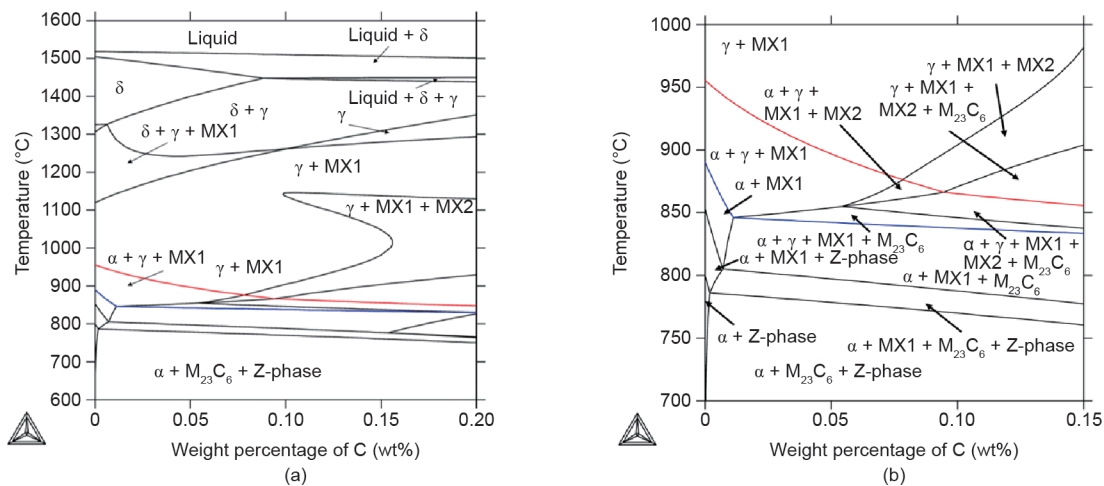


图2. 基于Gr.91体系的相图，其中蓝色曲线表示Ac1温度，红色曲线表示Ac3温度。基于Gr.91体系在C浓度为0~0.2 wt%、温度为600~1600 °C时的相图 (a) 以及C浓度为0~0.15 wt%、温度为700~1000 °C时的放大图 (b)。

线)中Ac1和Ac3的对比图。

如图4(a)所示,在Gr.91体系中,随着C浓度的增加,Ac1从890℃降至830℃,其中在C浓度较低的区域(最低处的C浓度小于0.01 wt%)下降速率最快,然后下降速率逐渐降低。类似的现象也发生在Fe-C二元相图中,在C浓度较高的情况下下降速率也较快,且Ac1从910℃降至738℃。这种急剧变化是由两个相图中的相变造成的。而且Gr.91体系中的Ac1温度通常比Fe-C二元相图中的要高得多。这一显著差异表明,Gr.91体系中合金元素导致了Ac1温度的显著升高。图4(b)显示了Ac3温度与C浓度之间的关系,在Gr.91体系中,Ac3从C浓度为0 wt%下的960℃降至C浓度为0.2 wt%下的850℃,而在Fe-C二元相图中,Ac3从910℃下降到

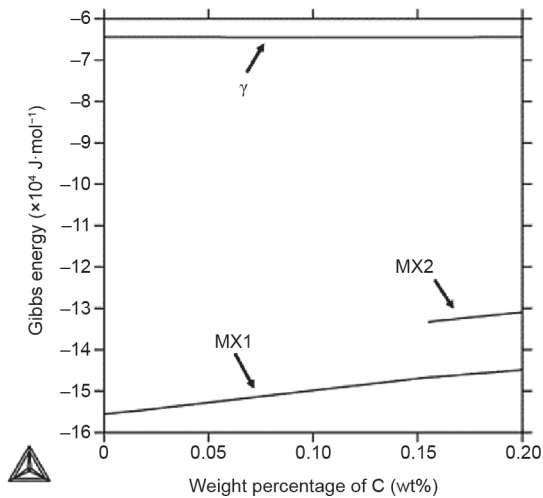


图3. 在1000℃下,Gr.91体系中的 γ 相、MX1相和MX2相在C浓度为0~0.20 wt%时的吉布斯自由能。

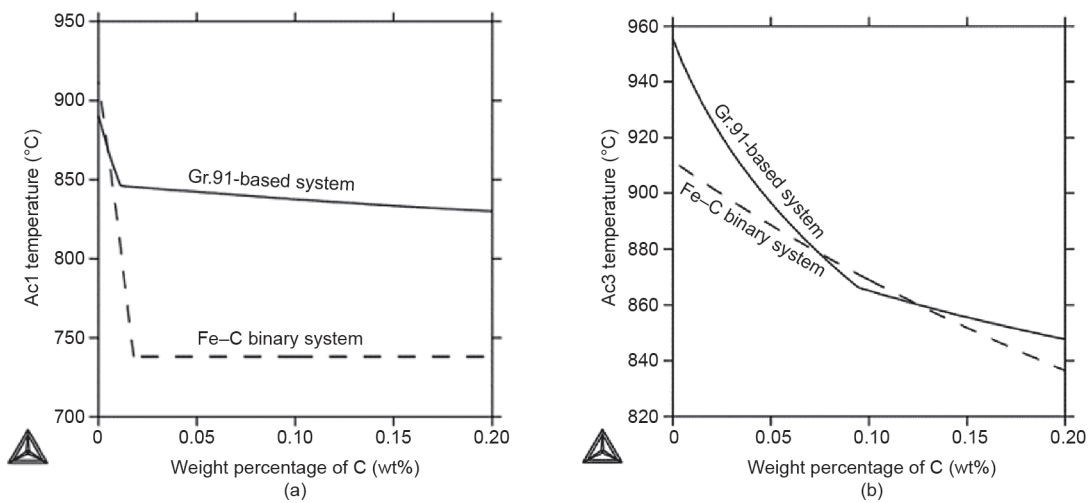


图4. 随着C浓度的变化,Gr.91体系中Ac1温度(a)和Ac3温度(b)的模拟结果(实线)与Fe-C二元相图(虚线)中的Ac温度的对比。

840℃。与图4(a)相似,在基于Gr.91的体系中,C浓度在0.08 wt%处的急剧变化表明发生了相变,即从 $\alpha + \gamma + \text{MX1} + \text{MX2} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 转变为 $\alpha + \gamma + \text{MX1} + \text{M}_{23}\text{C}_6$ 。而在Fe-C二元相图中则没有发生相变,Ac温度与C浓度呈线性关系,即 α 相和 γ 相是该温度范围内仅有的两个稳定相。总的来说,这些发现表明,在Gr.91体系的典型C浓度范围内(即约0.1 wt%),Gr.91体系中的Ac3温度与Fe-C二元相图中的Ac3温度相近。

3.4. 平衡条件下第二相的摩尔/点阵分数

图5展示了Gr.91钢在600~1400℃温度范围内第二相(即 M_{23}C_6 相、MX和Z相)的摩尔分数。由图可知,在770~1260℃的温度区间内,MX1相是稳定的,而在847~890℃的温度范围内存在极少量的面心立方的MX2相。图6展示了MX1相和MX2相的第一和第二个亚点阵的点阵分数的变化。在MX1相中,随着温度的降低,第一个亚点阵的主要元素从Nb变为V,而第二个亚点阵的主要元素始终是N。在MX2相中,第一个亚点阵的主要元素始终是Nb,而第二个亚点阵C的点阵分数比N略高。因此,V是低温下MX1相的重要元素。

当温度低于870℃时, M_{23}C_6 相稳定下来。随着温度不断降低, M_{23}C_6 相迅速成为主要的第二相。在此温度范围内, γ 基体相转化成 α 基体相,使基体中C溶解度急剧降低,从而导致 M_{23}C_6 相的含量急剧增加。

图5还表明,Z相在温度低于790℃后变得稳定,而MX1相则变得不稳定。Z相的形成会消耗MX1相中的元素V,从而导致MX1相分解。这可以用来解释在低温长期蠕变试验中出现的Z相“吞噬”MX相的现象[54]。

3.5. 平衡凝固和 Scheil 凝固模拟

上文提到的平衡凝固模拟可以用于理解理想的慢速冷却过程中的相稳定性的变化。但是，在实际的冷却条件下，样品并不总能在每个温度下都达到平衡。因此，

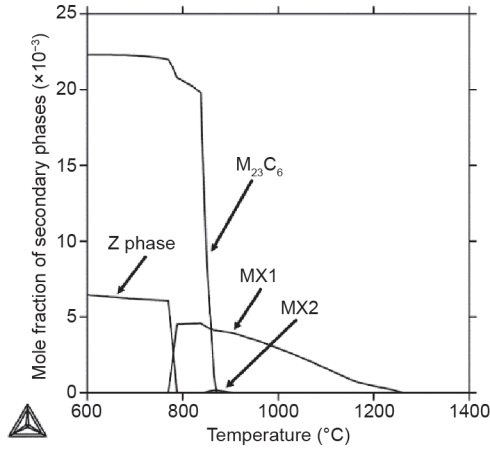


图5. Gr.91体系中的第二相的摩尔分数。

为了了解实际冷却条件下的相稳定性，本文进行了平衡凝固和Scheil凝固的模拟。

图5预测了第二相在平衡凝固条件下的形成过程，即样品在每个温度下都达到全局平衡。平衡凝固可以模拟极其缓慢的冷却速度下的相稳定性。与此同时，Scheil凝固模拟可以预测第二相在类似淬火条件下的形成过程。Scheil凝固模拟实验有三个主要假设：① 固相形成后便不会发生扩散；② 液相从始至终保持均匀；③ 液相和固相的界面处存在局部平衡。人们普遍认为，平衡凝固模拟和Scheil凝固模拟可以充当两个边界条件，即平衡凝固模拟相当于极其缓慢的冷却，Scheil凝固模拟则相当于极其快速的冷却。因此，实际条件下的固相数量应介于平衡凝固模拟和Scheil凝固模拟所预测的数量之间。此外，这两种模拟方法可以指导不同实验条件，比如正火、回火、焊接和焊后热处理下发生的相稳定性变化。在这些实验条件下，系统的相稳定性会随着时间的增加逐渐变为平衡态。

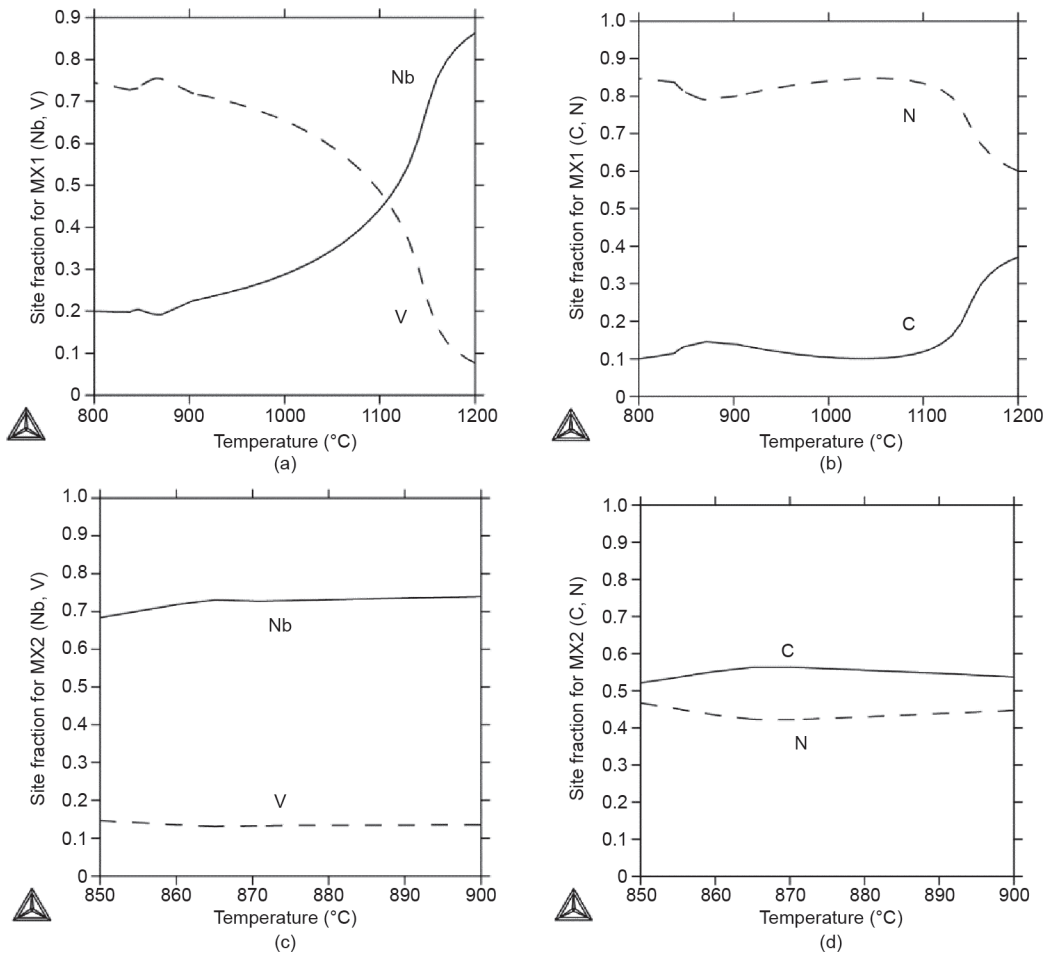


图6. Gr.91体系中Nb、V、C和N在MX1相 (a、b) 和MX2相 (c、d) 中的点阵分数。

图7展示了在平衡凝固（实线）和Scheil凝固（虚线）模拟中，Gr.91钢的第二相（即 $M_{23}C_6$ 相、MX1相、Z相和MX2相）在凝固过程中的形成情况。如图7（a）所示， $M_{23}C_6$ 相在平衡凝固条件下，于870 °C处开始析出，而在Scheil凝固条件下，于1225 °C处形成。另外，Scheil凝固模拟过程中形成的 $M_{23}C_6$ 相的数量比在平衡凝固过程中形成的数量少得多。该结果表明，实际凝固过程中 $M_{23}C_6$ 相的浓度可能小于平衡凝固过程中 $M_{23}C_6$ 相的浓度。因此，Gr.91钢在高温退火条件下，会形成更多 $M_{23}C_6$ 相。这一发现很好地解释了Gr.91样品在高温短期蠕变测试条件下形成较多 $M_{23}C_6$ 相的原因[24]。

另一方面，如图7（b）所示，在平衡凝固期间，MX1相在1260 °C处开始形成，但在低于770 °C的温度区域，MX1相消失。在快速凝固的条件下，MX1相在1410 °C处开始形成，但此时，MX1相的最大生成量远低于平衡凝固条件下所生成的量。这一结果表明，在实

际的凝固过程中，由于冷却速度快，生成的MX相为亚稳态相，此相在高温短期蠕变测试条件下具有消失的趋势。图7（a）、（b）展示的结果很好地解释了高温短期蠕变试验条件下， $M_{23}C_6$ 相摩尔体积增加和MX相消失的原因。

此外，图7（c）展示了Z相在平衡凝固条件下是稳定相，且其形成温度比 $M_{23}C_6$ 相和MX相低。然而，在Scheil凝固模拟条件下，Z相没有形成，这表明较高的冷却速率会阻止Z相的形成。这一发现很好地解释了在初始微观结构中未观察到Z相，以及在低温长期蠕变试验条件下Z相出现并吞噬MX相的原因[54]。对于MX2相来说，如图2（b）和图5所示，在平衡凝固模拟过程中，MX2相仅在一个较短的温度区间内少量形成，在Scheil凝固模拟过程中，MX2相则完全不稳定。因此，MX2相的稳定性在很大程度上取决于冷却速度和合金成分。

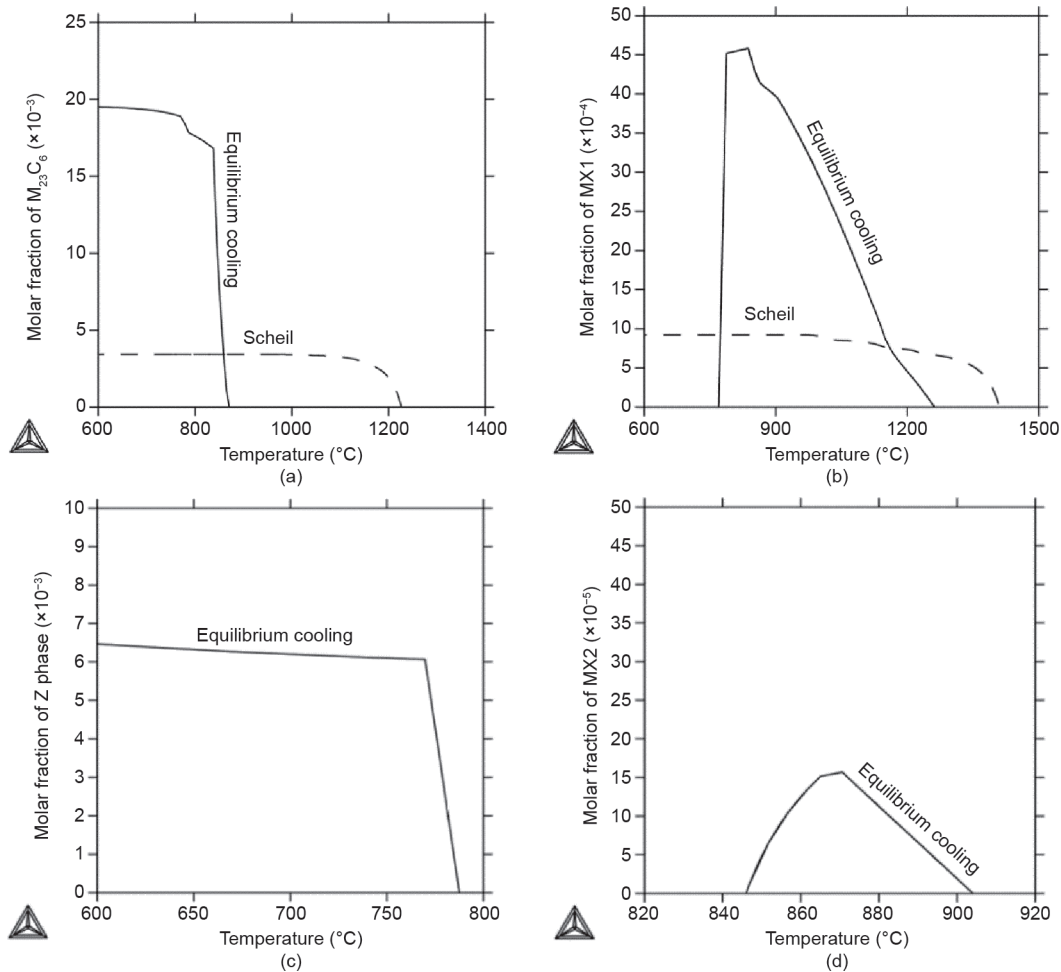


图7. Gr.91体系的平衡凝固(实线)模拟结果和Scheil凝固(虚线)模拟结果。各相的摩尔分数如下： $M_{23}C_6$ 相(a)、MX1相(b)、Z相(c)和MX2相(d)。在Scheil凝固模拟中，Z相和MX2相不稳定。

3.6. 合金成分对抗蠕变性能的影响

系统的热力学模拟结果表明，Gr.91钢中各相的稳定性对其抗蠕变性能起着至关重要的作用。模拟结果还表明，合金成分会影响第二相的稳定性。为了提高Gr.91钢的抗蠕变性能，人们需要优化合金成分以便在焊接后的热影响区内得到理想的微观结构。

如图8所示，在焊接过程中，Gr.91钢有四个不同的临界温度。Ac1（红线）是划分ICHAZ和过热回火区的边界温度，而Ac3（蓝线）是划分FGHAZ和ICHAZ的边界温度。 $M_{23}C_6$ 相的阈值温度（黑色实线）是 $M_{23}C_6$ 相保持热力学稳定性的上限温度。在焊接过程中， $M_{23}C_6$ 相的阈值温度对应FGHAZ和CGHAZ的边界温度。如上文所述，IV型开裂仅发生在FGHAZ和ICHAZ内部[55]，并且有许多报道解释了这一现象[3,15]。然而，从热力学的角度观察和分析，这两类第二相的变化，即 $M_{23}C_6$ 相的粗化和Z相的形成，降低了FGHAZ和ICHAZ之间的抗蠕变性能[20,23,56]。

假设焊接过程中的热影响区内部温度梯度不变，调节Ac1相、Ac3相和 $M_{23}C_6$ 相的阈值温度会对FGHAZ和ICHAZ的厚度产生较大的影响。为了减小FGHAZ和ICHAZ的整体厚度，降低Ac1相与 $M_{23}C_6$ 相的阈值温度之间的温度差很有必要。如图8所示，降低Gr.91体系中的C浓度有助于降低出现IV型开裂的可能性。

高温短期抗蠕变性能与 $M_{23}C_6$ 相的粗化相关[20,32–35]。因此，降低 $M_{23}C_6$ 相的热力学稳定性可以提高抗蠕变能力。如图8所示，随着C浓度的降低， $M_{23}C_6$ 相的阈值温度降低，导致 $M_{23}C_6$ 相在高温下的稳定性降低，从而增强其高温短期抗蠕变性能。

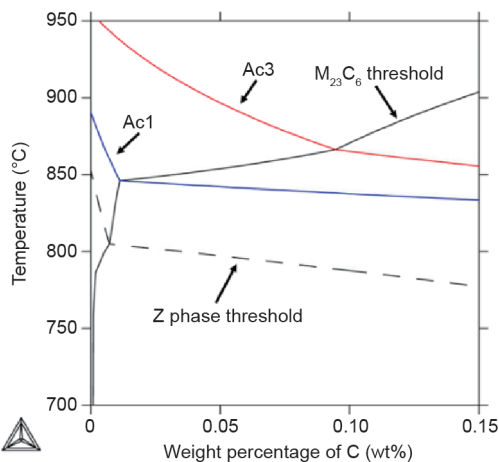


图8. Gr.91体系中 $M_{23}C_6$ 相（黑色实线）和Z相（虚线）的阈值温度以及Ac1（蓝色实线）和Ac3（红色实线）温度。

低温长期抗蠕变性能与有害相Z相的形成有关。根据之前的观察结果，随着Cr从基体相扩散到MX相，MX相会转变为Z相并导致富氮MX相的最终消失[23]。基于这一观察，我们假设，通过降低Z相的阈值温度，即Z相保持热力学稳定性的上限温度，长期抗蠕变性能可以得到极大的提高。所以如图8所示，较高的C浓度将有助于提高短期抗蠕变性能。

为了研究合金成分对合金抗蠕变性能的影响，研究人员可以对不同的合金元素进行类似的热力学模拟。本研究采用的方法可以为合金的研发开辟道路，即优化Gr.91钢的合金成分，可提高合金在不同应用中的抗蠕变性能。

4. 总结和未来研究展望

本研究采用相图计算方法，分析和模拟了Gr.91钢热焊接影响区中Ac温度、 $M_{23}C_6$ 相和Z相阈值温度与 $M_{23}C_6$ 相、MX相和Z相的稳定性和成分变化之间的关系，建立了对Gr.91合金体系的热力学认知。

本文讨论了不同服役条件下，引起抗蠕变性能下降，并导致焊接热影响区内IV型开裂的两种不同的热力学蠕变机理：① $M_{23}C_6$ 相在高应力和高温短期测试条件下，发生奥斯瓦尔德熟化效应并粗化[20,32–35]；② Z相在低应力和低温长期测试条件下形成，并最终降低Gr.91钢中MX相的稳定性[22,23]。

本文开展的平衡凝固模拟和Scheil凝固模拟的结果显示了两种极端冷却条件（即极其缓慢的冷却速度和淬火条件）下的相稳定性。Scheil凝固模拟结果表明，在快速凝固条件下，在温度高于1200 °C的区域中形成了有限的 $M_{23}C_6$ 相和MX1相。相比之下，平衡凝固模拟结果显示，在低温环境中能形成更多数量的 $M_{23}C_6$ 相和Z相。同时，由于MX相的热力学不稳定性，其在实际操作温度下可能会消失。这一发现成功解释了蠕变试验中出现的一些实验结果，如 $M_{23}C_6$ 相形成数量的增多、Z相的形成以及MX相的消失。

此外，本文还以C为研究对象研究了合金元素对抗蠕变性能的影响，即C对Ac1相、Ac3相、 $M_{23}C_6$ 相的阈值温度和MX相的阈值温度的影响。研究表明，C浓度的增加可能对微观结构和相稳定性产生不同程度的影响。C浓度的增加可能会导致焊接过程中FGHAZ和ICHAZ的总厚度的增加，进而增大了IV型开裂发生的可能性。另外，C浓度的增加可以提高 $M_{23}C_6$ 相的稳定

性，降低Z相的稳定性。这种变化可能会损害短期的抗蠕变性能，但对长期抗蠕变性能有利。然而，仅根据Gr.91钢中的第二相，即 $M_{23}C_6$ 相和Z相的热力学模型，并不能得出特定的C浓度会改变第二相整体稳定性的论断。该热力学模型强调了阈值相稳定性的总体趋势，然而，合金的力学性能可以随着焊接条件的改变所导致的热影响区的微观结构的改变而改变。因此，需要结合特定的热处理条件和蠕变试验来优化合金成分。除此之外，在下一步的研究中，可以用类似的模拟试验来揭示不同的合金元素对热影响区内的IV型开裂和Gr.91钢的抗蠕变性能的作用。

Acknowledgements

This material is based upon work supported by the US Department of Energy (DOE) (DE-FE0027800). The authors would like to thank the DOE National Energy Technology Laboratory program managers, Dr. Karol Schrems and Dr. Jessica Mullen, and Dr. Wei Zhang from Ohio State University, for their support and guidance. In addition, the author Y. Z. would like to acknowledge the majority effort of Mr. Rui Wang to proofread the Chinese version of this manuscript.

Disclaimer

This paper was prepared as an account of work sponsored by an agency of the United States government. Neither the United States government nor any agency thereof, nor any of their employees, makes any warranty, express or implied, or assumes any legal liability or responsibility for the accuracy, completeness, or usefulness of any information, apparatus, product, or process disclosed, or represents that its use would not infringe upon privately owned rights. Reference herein to any specific commercial product, process, or service by trade name, trademark, manufacturer, or otherwise does not necessarily constitute or imply its endorsement, recommendation, or favoring by the United States government or any agency thereof. The views and opinions of the authors expressed herein do not necessarily state or reflect those of the United States government or any agency thereof.

Compliance with ethics guidelines

Andrew Smith, Mohammad Asadikiya, Mei Yang, Jiuhua Chen, and Yu Zhong declare that they have no conflict of interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Abe F, Okada H, Wanikawa S, Tabuchi M, Itagaki T, Kimura K, et al. Guiding principles for development of advanced ferritic steels for 650 °C USC boilers. In: Proceedings of the Seventh Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering; 2002 Sep 30–Oct 2; Liege, Belgium; 2002. p. 1397–406.
- [2] Bhadeshia HKDH. Design of ferritic creep-resistant steels. *ISIJ Int* 2001;41(6):626–40.
- [3] Abson DJ, Rothwell JS. Review of type IV cracking of weldments in 9–12%Cr creep strength enhanced ferritic steels. *Int Mater Rev* 2013;58(8):437–73.
- [4] Abe F. Coarsening behavior of lath and its effect on creep rates in tempered martensitic 9Cr–W steels. *Mater Sci Eng A* 2004;387–389:565–9.
- [5] Sawada K, Kushima H, Kimura K, Tabuchi M. Z-phase formation and its effect on long-term creep strength in 9–12%Cr creep resistant steels. *Trans Indian Inst Met* 2010;63(2–3):117–22.
- [6] Hald J. Materials for advanced power engineering. In: Proceedings of the Eighth Liege Conference on Materials for Advanced Power Engineering; 2006 Sep 18–20; Liege, Belgium; 2006.
- [7] Kimura K, Sawada K, Kushima H, Toda Y. Influence of chemical composition and heat treatment on long-term creep strength of Grade 91 steel. *Procedia Eng* 2013;55:2–9.
- [8] Abd El-Azim ME, Nasreldin AM, Zies G, Klenk A. Microstructural instability of a welded joint in P91 steel during creep at 600 °C. *Mater Sci Technol* 2005;21(7):779–90.
- [9] Abe F, Taneike M, Sawada K. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrides. *Int J Press Vessels Piping* 2007;84(1–2): 3–12.
- [10] Gooch DJ, Kimmins ST. A study of type IV cracking in 1/2% CrMoV/2 1/4% CrMo weldments. In: Proceedings of the Third International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures; 1987 Apr 5–10; Swansea, UK; 1987. p. 698–703.
- [11] Kimmins ST, Coleman MC, Smith DJ. An overview of creep failure associated with heat affected zones of ferritic weldments. In: Proceedings of the Fifth International Conference on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures; 1993 Mar 28–Apr 2; Swansea, UK; 1993. p. 681–94.
- [12] Kimmins ST, Smith DJ. On the relaxation of interface stresses during creep of ferritic steel weldments. *J Strain Anal Eng Des* 1998;33(3):195–206.
- [13] Ellis FV, Viswanathan R. Review of type IV cracking in piping welds. In: Proceedings of the International Conference on Integrity of High Temperature Welds; 1998 Nov 3–4; London, UK; 1998.
- [14] Nishimura N, Iwamoto K, Yamauchi M, Masuyama F, Imamoto T, Yokoyama T. Development of life assessment system for high energy piping in fossil power boilers. In: Proceedings of the 4th International Conference on Reliability, Maintainability and Safety; 1999 May 18; Shanghai, China; 1999. p. 347–52.
- [15] Francis JA, Mazur W, Bhadeshia HKDH. Review type IV cracking in ferritic power plant steels. *Mater Sci Technol* 2006;22(12):1387–95.
- [16] Mannan SL, Laha K. Creep behavior of Cr–Mo steel weldments. *Trans Indian Inst Met* 1996;49(4):303–20.
- [17] Yu X, Babu SS, Terasaki H, Komizo Y, Yamamoto Y, Santella ML. Correlation of precipitate stability to increased creep resistance of Cr–Mo steel welds. *Acta Mater* 2013;61(6):2194–206.
- [18] Chen RP, Ghassemi Armaki H, Maruyama K, Igarashi M. Long-term microstructural degradation and creep strength in Gr.91 steel. *Mater Sci Eng A* 2011;528(13–14):4390–4.
- [19] Brinkman CR, Sikka VK, Horak JA, Santella ML. Long-term creep rupture behavior of modified 9Cr–1Mo steel base and weldment behavior. Oak Ridge TN: Oak Ridge National Laboratory; 1987. Report No.: ORNL/TM-10504.
- [20] Hald J. Microstructure and long-term creep properties of 9–12% Cr steels. *Int J Press Vessels Piping* 2008;85(1–2):30–7.
- [21] Danielsen HK, Hald J. Behaviour of Z phase in 9–12% Cr steels. *Energy Mater* 2006;1(1):49–57.
- [22] Suzuki K, Kumai S, Kushima H, Kimura K, Abe F. Precipitation of Z-phase and precipitation sequence during creep deformation of mod. 9Cr–1Mo steel. *Tetsu to Hagane* 2003;89(6):691–8.
- [23] Danielsen HK. Z-phase in 9–12% Cr steels [dissertation]. Lyngby: Technical University of Denmark; 2007.
- [24] Cerri E, Evangelista E, Spigarelli S, Bianchi P. Evolution of microstructure in a modified 9Cr–1Mo steel during short term creep. *Mater Sci Eng A* 1998;245(2):285–92.

- [25] Smith DJ, Walker NS, Kimmins ST. Type IV creep cavity accumulation and failure in steel welds. *Int J Press Vessels Piping* 2003;80(9):617–27.
- [26] Lee JS, Maruyama K, Nonaka I, Ito T. Mechanism of type IV failure in weldment of a mod 9Cr–1Mo steel. In: *Proceedings of the Creep Deformation and Fracture, Design and Life Extension*; 2005 Sep 25–28; Pittsburgh, PA, USA; 2005. p. 139–48.
- [27] Francis JA, Mazur W, Bhadeshia HKDH. Estimation of type IV cracking tendency in power plant steels. *ISIJ Int* 2004;44(11):1966–8.
- [28] Maziasz PJ, Klueh RL, Vitek JM. Helium effects on void formation in 9Cr–1MoVNB and 12Cr–1MoVW irradiated in HFIR. *J Nucl Mater* 1986;141–143:929–37.
- [29] Klueh RL, Kai JJ, Alexander DJ. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels. *J Nucl Mater* 1995;225:175–86.
- [30] Little EA, Stoter LP. 11th conference on “effects of radiation on materials”. Philadelphia: ASTM STP; 1982.
- [31] Gelles DS, Thomas LE. Ferritic alloys for use in nuclear energy technologies. Warrendale: TMS-AIME; 1984.
- [32] Orlova A, Buršik J, Kuchařová K, Sklenička V. Microstructural stability of creep resistant alloys for high temperature plant applications. London: The Institute of Materials; 1998.
- [33] Laha K, Chandravathi KS, Parameswaran P, Bhanu Sankara Rao K, Mannan SL. Characterization of microstructures across the heat-affected zone of the modified 9Cr–1Mo weld joint to understand its role in promoting type IV cracking. *Metall Mater Trans A* 2007;38(1):58–68.
- [34] Danielsen HK, Hald J. A thermodynamic model of the Z-phase Cr(V,Nb)N. *Calphad* 2007;31(4):505–14.
- [35] Abe F. Analysis of creep rates of tempered martensitic 9%Cr steel based on microstructure evolution. *Mater Sci Eng A* 2009;510–511:64–9.
- [36] Parker JD, Coleman K, Henry J, Liu W, Zhou G. Guidelines and specifications for high-reliability fossil power plants: best practice guideline for manufacturing and construction of Grade 91 steel components 1023199. California: Electric Power Research Institute; 2011. Report No.: 3002006390.
- [37] Foldyna V, Kubon Z, Vodarek V, Purmensky J. How to improve creep rupture strength of advanced chromium steels. In: *Proceedings of the Thrid International Conference on Advances in Materials Technology for Fossil Power Plants*; 2001 Apr 5–6; Llandysul, UK; 2001.
- [38] Klueh RL. Elevated temperature ferritic and martensitic steels and their application to future nuclear reactors. *Int Mater Rev* 2013;50(5):287–310.
- [39] Viswanathan R, Nutting J. Advanced heat resistant steel for power generation. London: Institute of Materials; 1999.
- [40] Zhong Y, Ozturk K, Sofo JO, Liu Z. Contribution of first-principles energetics to the Ca–Mg thermodynamic modeling. *J Alloys Compd* 2006;420(1–2):98–106.
- [41] Asadikiya M, Rudolf C, Zhang C, Boesl B, Agarwal A, Zhong Y. Thermodynamic modeling and investigation of the oxygen effect on the sintering of B₄C. *J Alloys Compd* 2017;699:1022–9.
- [42] Asadikiya M, Zhong Y. Oxygen ion mobility and conductivity prediction in cubic yttria-stabilized zirconia single crystals. *J Mater Sci* 2018;53(3): 1699–709.
- [43] Costa e Silva A. Applications of multicomponent databases to the improvement of steel processing and design. *J Phase Equilibria Diffus* 2017; 38(6):916–27.
- [44] Bale CW, Bélisle E, Chartrand P, Decterov SA, Eriksson G, Hack K, et al. FactSage thermochemical software and databases—recent developments. *Calphad* 2009;33(2):295–311.
- [45] Andersson JO, Helander T, Höglund L, Shi P, Sundman B. Computational tools for materials science. *Calphad* 2002;26(2):273–312.
- [46] Kroupa A. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method—development of thermodynamic databases. *Comput Mater Sci* 2013;66:3–13.
- [47] Perrut M. Thermodynamic modeling by the Calphad method and its applications to innovative materials. *Aerospace Lab* 2015;9:1–11.
- [48] Smith A, Asadikiya M, Zhong Y. The thermodynamic evaluation and modeling of Grade 91 alloy and its secondary phases through the CALPHAD approach. In: *Proceedings of the 2017 Annual Review Meeting for Crosscutting Research MS&T*; 2017 Mar 20–23; Pittsburgh, PA, USA; 2017.
- [49] Fedorova I, Kostka A, Tkachev E, Belyakov A, Kaibyshev R. Tempering behavior of a low nitrogen boron-added 9%Cr steel. *Mater Sci Eng A* 2016;662:443–55.
- [50] Kipelova AY, Belyakov AN, Skorobogatykh VN, Shchenkova IA, Kaibyshev RO. Tempering-induced structural changes in steel 10Kh9K3V1M1FBR and their effect on the mechanical properties. *Metal Sci Heat Treat* 2010;52(3–4): 100–10.
- [51] Kipelova A, Kaibyshev R, Belyakov A, Molodov D. Microstructure evolution in a 3%Co modified P911 heat resistant steel under tempering and creep conditions. *Mater Sci Eng A* 2011;528(3):1280–6.
- [52] Fedoseeva A, Dudova N, Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure evolution in a 3%Co modified P92 steel. *Mater Sci Eng A* 2016;654:1–12.
- [53] Dudova N, Plotnikova A, Molodov D, Belyakov A, Kaibyshev R. Structural changes of tempered martensitic 9%Cr–2%W–3%Co steel during creep at 650 C. *Mater Sci Eng A* 2012;534:632–9.
- [54] Cipolla L, Danielsen HK, Venditti D, Di Nunzio PE, Hald J, Somers MAJ. Conversion of MX nitrides to Z-phase in a martensitic 12% Cr steel. *Acta Mater* 2010;58(2):669–79.
- [55] Laha K, Chandravathi KS, Parameswaran P, Rao KBS. Type IV cracking susceptibility in weld joints of different grades of Cr–Mo ferritic steel. *Metall Mater Trans A* 2009;40(2):386–97.
- [56] Sawada K, Tabuchi M, Hongo H, Watanabe T, Kimura K. Z-phase formation in welded joints of high chromium ferritic steels after long-term creep. *Mater Charact* 2008;59(9):1161–7.