

Cr、Mo对超低碳双相不锈钢的 σ -相析出行为和耐点蚀性能的影响

李惠^{1,2} 宋志刚² 丰涵² 郑文杰² 张颖¹

(1 西安建筑科技大学,西安 710055;2 钢铁研究总院,北京 100081)

摘要 通过 Thermo-Calc 热力学计算、金相和电化学方法分析和研究了1050~1120℃固溶的00Cr21Ni2Mn5N、00Cr22Ni5Mo3N、00Cr25Ni7Mo3N、00Cr27Ni7Mo5N四种典型超低碳双相不锈钢在500~1100℃时效后 σ 相的析出规律和 σ 相含量对四种双相不锈钢点蚀电位的影响。结果表明, σ 相析出量随着时效温度的升高呈现先增加后减小的趋势,并且随着双相不锈钢中铬-钼含量(%)依次20.98-0.03,22.41-3.16,25.30-3.46,26.69-4.74递增时, σ 相析出量峰值递增,依次为4.9%,22.5%,27.0%,40.5%,同时 σ 相完全溶解温度提高,依次为660,950,1060,1100℃; σ 相析出量越大超低碳双相不锈钢耐点蚀性能越低,4种钢的 σ 相析出峰值对应的 E_{b100} 值依次为-94.0,100.1,260.2,117.7 mV。

关键词 超低碳双相不锈钢 Cr Mo σ -相 析出行为 点蚀电位

Effect of Cr and Mo on σ -Phase Precipitation Behavior and Pitting Corrosion Resistance Properties of Ultra-Low-Carbon Dual Phase Stainless Steel

Li Hui^{1,2}, Song Zhigang², Feng Han², Zheng Wenjie² and Zhang Ying¹

(1 University of Architecture and Technology, Xi'an 710055; 2 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

Abstract The σ -phase precipitation rule in four kinds of typical ultra-low-carbon dual phase stainless steel 00Cr21Ni2Mn5N, 00Cr22Ni5Mo3N, 00Cr25Ni7Mo3N and 00Cr27Ni7Mo5N solid-solution-treated at 1050~1120℃ and aged at 500~1100℃ and the effect of σ -phase content on pitting corrosion potential of four kinds of ultra-low-carbon dual phase stainless steel are analyzed and studied by Thermo-Calc thermodynamic calculation, metallurgy and electrochemical method. Results show that with increasing ageing temperature the σ -phase precipitation amount increases at earlier and decreases later, and with chromium-molybdenum content (%) in ultra-low-carbon dual phase stainless steel increasing progressively in order of 20.98-0.03, 22.41-3.16, 25.30-3.46 and 26.69-4.74, the peak amount of σ -phase precipitation increases progressively in order of 4.9%, 22.5%, 27.0% and 40.5%, while the σ -phase complete dissolution temperature increases in order of 660℃, 950℃, 1060℃ and 1100℃; the more amount of σ -phase precipitation, the lower the pitting corrosion resistance of ultra-low-carbon dual phase stainless steel, and the corresponding E_{b100} value to σ -phase precipitation peak of four kinds of steel is in order of -94.0 mV, 100.1 mV, 260.2 mV and 117.7 mV.

Material Index Ultra-Low-Carbon Dual Phase Stainless Steel, Cr, Mo, σ -Phase, Precipitation Behavior, Pitting Corrosion Potential

双相不锈钢在300~1200℃温度内加热、冷却、等温热处理或不正确加热的过程中,除铁素体(α)和奥氏体(γ)两相数量的变化外,还会产生组织转变,从而出现二次奥氏体(γ_2)、碳化物、氮化物和 σ 相、 χ 相、R相等对双相不锈钢的性能具有重要影响的金属间化合物^[1]。 σ 相作为双相不锈钢中危害性最大的一种析出相,析出速度快,体积分数大,导致钢的韧性和塑性急剧下降^[2],且 σ 相的析出导致周围贫铬、钼,从而显著降低双相不锈钢的耐腐蚀性能^[3,4]。铬、钼、硅等元素是铁素体形成元素,能够

促进 σ 相的析出;而镍、氮、碳和锰是稳定奥氏体的元素,这些元素含量的增加都会使铁素体体积分数减小,导致 σ 相析出量减少^[5]。本文结合热力学计算和实验研究铬、钼、氮和碳等元素对双相不锈钢 σ 相的析出规律及 σ 相含量对不锈钢点蚀的影响。

1 实验材料及实验方法

实验材料为00Cr21Ni2Mn5N、00Cr22Ni5Mo3N、00Cr25Ni7Mo3N和00Cr27Ni7Mo5N四种双相不锈钢,分别用1#、2#、3#和4#表示(表1)。采用容量为

通讯作者:宋志刚,教授级高工,北京钢铁研究总院特钢研究所,北京 100081

E-mail: songzhigang@nercatl.com

表 1 4 种超低碳双相不锈钢实际分析成分和热处理制度

Table 1 Analysis and heat treatment schedule of four kinds of ultra low carbon dual phase stainless steel

编号	化学成分/%											预固溶处理		时效		
	C	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Si	Cu	Co	P	S	W	温度/℃	时间/min	温度/℃	时间/min
1#	0.028	20.98	1.99	0.03	0.22	4.58	0.60	0.02	-	0.022	0.004 3	-	1 050	40	500~900	240
2#	0.025	22.41	4.86	3.16	0.14	1.18	0.56	-	-	0.022	0.003 0	-	1 050	40	500~900	240
3#	0.024	25.30	7.01	3.46	0.27	0.77	0.30	-	-	0.021	0.004 5	-	1 080	40	500~1 000	240
4#	0.016	26.69	7.31	4.74	0.33	1.10	0.39	0.08	0.98	0.009	0.008 4	0.89	1 120	40	500~1 100	240

50 kg 的真空感应炉(EAF + AOD)冶炼,钢锭重 25 kg,经锻制和轧制制成 12 mm 厚的钢板。

固溶温度变化对双相不锈钢相比比例起关键作用^[6-9],根据这 4 种钢合金含量的变化,分别选取 1 050, 1 050, 1 080, 1 120 ℃ 为固溶处理温度。每个钢号在重点考虑的温度范围内以 50 ℃ 或 100 ℃ 的温度间隔取几个时效温度以研究 σ 相析出行为的变化(表 1)。

利用 Thermo-Calc 热力学软件^[10]TCW3.0 及 TCFE3 热力学数据库作出 4 种双相不锈钢 σ 相相比比例随温度变化趋势图。

金相实验采用 1 g/ml 的 KOH 溶液电解腐蚀,利用 LEICA MEF4M 型金相显微镜观察组织形貌,并用 IAS 图像分析仪配有的金相专用分析软件测定 σ 的相比比例。每个试样测量 10 个视场($\times 200$)从而获得相比比例的平均值。

将不同固溶处理温度处理后的 4 种双相钢进行线切割、打磨、冲洗后,一面与导线钎焊,再进行封样、固化。点蚀试验采用 50 ℃、3.5% NaCl 溶液,分别以甘汞和石墨电极为参比电极和辅助电极,以 20 mV/min 的扫描速率测量极化曲线。

2 试验结果及分析讨论

2.1 合金元素对 σ 相析出行为的影响

图 1 为固溶处理后的 1#~4# 双相不锈钢经不同热处理温度保温后,电解腐蚀得到的金相组织

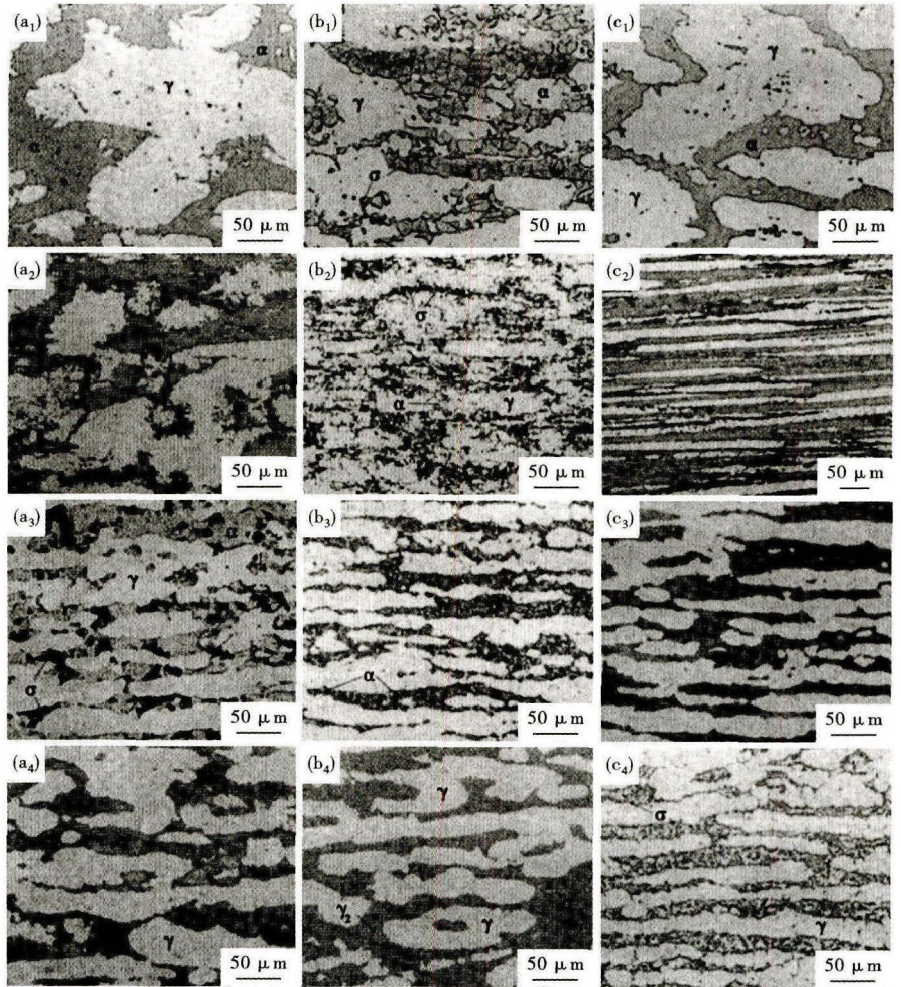


图 1 超低碳双相不锈钢固溶-时效后的组织形貌,钢 1#(20.98Cr-0.03Mo): 1 050 ℃ - (a₁) 500 ℃, (b₁) 700 ℃, (c₁) 1 050 ℃; 钢 2#(22.41Cr-3.16Mn): 1 050 ℃ - (a₂) 500 ℃; (b₂) 850 ℃, (c₂) 1 050 ℃; 钢 3#(25.30Cr-3.46Mo): 1 080 ℃ - (a₃) 700 ℃, (b₃) 850 ℃, (c₃) 1 080 ℃; 钢 4#(26.69Cr-4.74Mo): 1 120 ℃ - (a₄) 500 ℃, (b₄) 800 ℃, (c₄) 1 000 ℃

Fig.1 Structure morphology of solid-solution-treated and aged ultra-low-carbon dual phase stainless steels, steel 1#(20.98Cr-0.03Mo): 1 050 ℃ and (a₁) 500 ℃, (b₁) 700 ℃, (c₁) 1 050 ℃; steel 2#(22.41Cr-3.16Mn): 1 050 ℃ and (a₂) 500 ℃, (b₂) 850 ℃, (c₂) 1 050 ℃; steel 3#(25.30Cr-3.46Mo): 1 080 ℃ and (a₃) 700 ℃, (b₃) 850 ℃, (c₃) 1 080 ℃; steel 4#(26.69Cr-4.74Mo): 1 120 ℃ and (a₄) 500 ℃, (b₄) 800 ℃, (c₄) 1 000 ℃

($\times 200$ 倍),图 1 中灰色组织为铁素体,白色组织为奥氏体,黑色组织为析出的 σ 相^[5],白色的奥氏体呈岛状或长条状分布于灰色的铁素体之中,且沿轧制方向延长, σ 相分布在 α 与 γ 相界面、 α 与 α 晶粒

内与晶界处。图1(a₁, b₁, c₁)可以看出,1[#]钢500℃热处理后几乎没有 σ 相析出,铁素体含量比奥氏体含量少。700℃时,灰色的铁素体中析出了黑色细小颗粒状的 σ 相,且此时的 σ 含量最大。1050℃时, σ 相开始溶解。图1(a₂, b₂, c₂)中2[#]钢500℃热处理后几乎没有 σ 相析出,随着温度的升高开始出现少量 σ 相,此时 σ 相主要分布在3个晶界的交点上,随着温度的升高, σ 相在 α/α 、 α/γ 界面上析出的越来越多,当850℃时 α 相绝大部分转变为 σ 相和 γ_2 相,温度继续升高 σ 相开始溶解直至消失。由图1(a₃, b₃, c₃)可以发现,3[#]钢在850℃析出了大量的 σ 相。如图1(a₄, b₄, c₄),4[#]钢在800℃时 α 相几乎完全转变成 σ 相和 γ_2 相,1000℃时,仍有较多的 σ 相。

由图2(a)可以看出,4种双相不锈钢在500~1000℃时, σ 相呈现逐渐减少直至完全溶解消失的趋势,且随着4种钢的合金含量越来越高, σ 相的曲线越来越靠右,完全固溶温度越来越高,分别为660,950,1060,1100℃。

从图2(b)中可以看出,4种双相不锈钢中 σ 相体积比随着温度的变化趋势大体一致。对于1[#]不锈钢,700℃时 σ 相体积比出现峰值(4.9%),900℃以上热处理后 σ 相几乎完全溶解;2[#]和3[#]不锈钢 σ 相体积比出现峰值对应的温度在850℃,峰值分别约为22.5%和27.0%, σ 相完全溶解的温度大致为1050℃和1080℃;而对于4[#]不锈钢,当温度为800℃时 σ 相体积比出现峰值,甚至达到40.5%,当热处理温度为1100℃时,仍有极少的 σ 相。

对于每种双相不锈钢,热处理温度从500℃开始上升时,钢中的铬、钼元素扩散活动性随温度的增

加而提高, σ 相析出的动力增大;并且随着温度的升高奥氏体的体积分数逐渐增加,导致铁素体减少而使铬和钼元素的富集程度增加,进一步促进了 σ 相的析出,铁素体逐渐转变并发生共析反应析出 σ 相。然而当温度高于某一温度时,钢中的 γ 相发生偏聚导致 γ/α 相界减少,造成 σ 相形核位置减少,同时溶质原子扩散均匀化,降低了铁素体中铬、钼的浓度梯度,从而降低了 σ 相形成的驱动力,使其析出敏感性减小, σ 相的形成速率和析出量逐渐减小,直至消失。

2.2 σ 相含量对点蚀电位的影响

极化曲线上 E_b 指的是材料产生点蚀且点蚀能持续地发展的最低电位,为了便于比较选取电流密度为100 $\mu\text{m}/\text{cm}^2$ 对应的电位值为点蚀电位,记为 E_{b100} ,用来衡量金属或合金材料的耐点蚀性能。

由图3可以看出,随着 σ 相含量先增加后减小,点蚀电位呈现先减小后增大的趋势,当 σ 相含量达到最大值时对应的 E_{b100} 最低。这是由于随着 σ 相逐渐析出,周围形成的贫铬、钼区使得钝化膜在侵蚀液中易遭到破坏,耐点蚀性能下降。当温度继续升高, σ 相发生溶解最终析出量减少,对应击穿电位越来越高,完全固溶后双相不锈钢两相比接近1:1,合金元素充分扩散,没有 σ 相等脆性相的析出,因此,此时的点蚀电位非常高(2[#]、3[#]、4[#]钢可达到1V以上)。这与关于双相不锈钢热处理后耐点蚀性能的研究结果^[11-12]相符合。不同于2[#]、3[#]、4[#]钢,1[#]钢在50℃、3.5% NaCl溶液中测得的 E_{b100} 均小于0,但 E_{b100} 随 σ 相含量的变化趋势与其他3种钢大致相同。

对于1[#]钢, σ 相含量为0.1%时 E_{b100} 较完全固

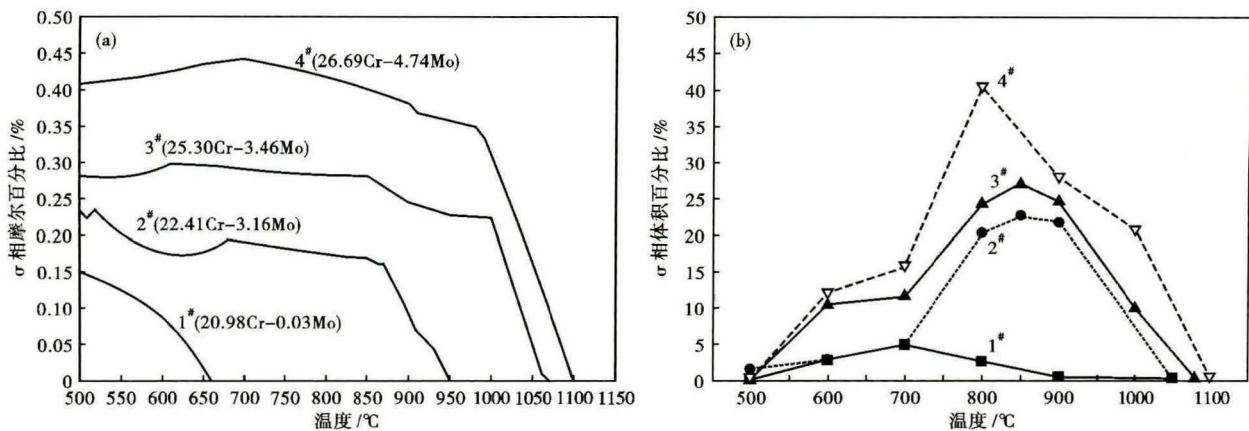


图2 温度对4种典型超低碳双相不锈钢 σ 相析出量的影响:(a)Thermo-Calc热力学计算;(b)金相检测

Fig. 2 Effect of temperature on precipitation amount of σ -phase in four kinds of typical ultra-low-carbon dual phase stainless steel: (a) Thermo-Calc calculated; (b) optical metallographic measured

溶时已大幅下降;2[#]、3[#]和 4[#] 钢的 σ 相含量分别为 1.55%、10.2%、12.05% 时 E_{b100} 值与各自的完全固溶时 E_{b100} 值相当,这 3 种钢的 σ 相析出量分别达到 2.7%、11.5% 和 15.6% 时 E_{b100} 发生显著降低。

3 结论

(1) 4 种双相不锈钢中的 σ 相比率在 500 ~ 1 100 °C 随着温度的升高呈现先增加后减小的趋势,并且随着双相不锈钢中铬、钼等主要元素含量的增加, σ 相析出量峰值越来越大,依次为 4.9%、22.5%、27.0% 和 40.5%;同时计算得到的 σ 相完全溶解温度越来越高,依次为 660, 950, 1 060, 1 100 °C。温度越低,合金含量越高时,越难达到热力学平衡,导致 Thermo-Calc 热力学计算值与实验值差别越大。

(2) σ 相析出导致周围基体贫铬、钼,能显著降低双相不锈钢的耐点蚀性能,析出量越大对耐点蚀

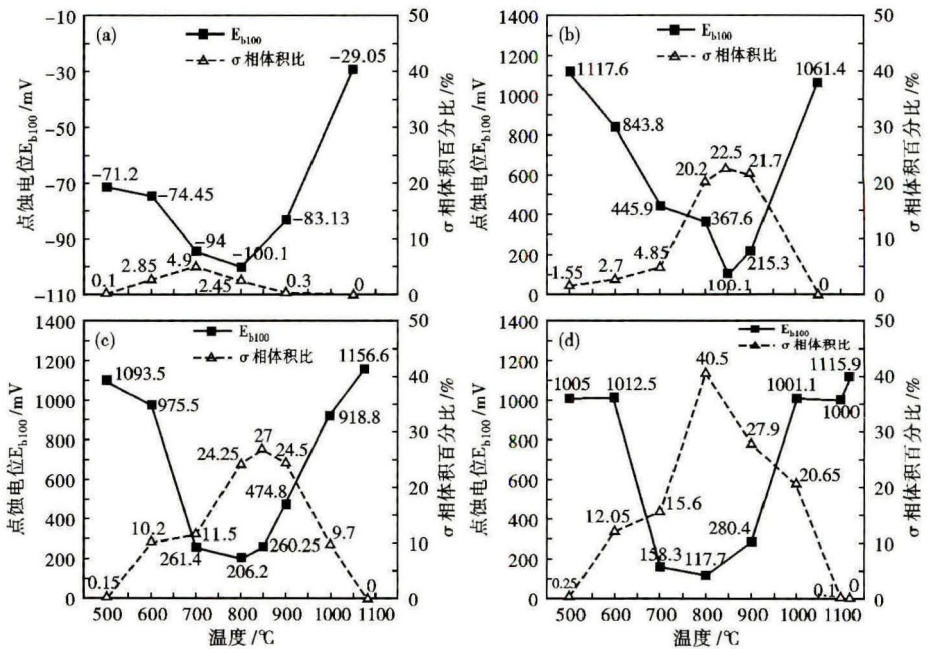


图 3 超低碳双相不锈钢中 Cr、Mo 含量对钢中 σ 相比率与点蚀电位的影响:(a) 钢 1[#] (20.98Cr-0.03Mo);(b) 钢 2[#] (22.41Cr-3.16Mo);(c) 钢 3[#] (25.30Cr-3.46Mo);(d) 钢 4[#] (26.69Cr-4.74Mo)

Fig. 3 Effect of Cr-Mo content in ultra-low-carbon dual phase stainless steel on amount of σ -phase in steel and pitting corrosion potential of steel; (a) steel 1[#] (20.98Cr-0.03Mo); (b) steel 2[#] (22.41Cr-3.16Mo); (c) steel 3[#] (25.30Cr-3.46Mo) and (d) steel 4[#] (26.69Cr-4.74Mo)

性能损害越大。

(3) 在双相钢热加工或者热处理时,固溶处理后要快冷,避免在 800 ~ 900 °C 停留导致 σ 相的形成。

参考文献

[1] Iacoviello F, Galland J, Habashi M. A Thermal Outgassing Method (t. o. m) to Measure the Hydrogen Diffusion Coefficients in Austenitic, Austeno-ferritic and Ferritic-perlitic Steels [J]. Corrosion Science, 1998, 40 (8): 1281-1293.

[2] Machara Y, Masao K, Fujino N. Precipitation of σ Phase Precipitation in 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Phase Stainless Steels [J]. Transaction ISIJ, 1992, 8(8): 685-700.

[3] Nilsson J O, Kangas P, Karlsson T, et al. Mechanical Properties, Microstructural Stability and Kinetics of (α)-phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0.38N Super Duplex Stainless Steel [J]. Metallurgical and Materials Transaction, 2000, 31A (1): 35-45.

[4] Lopez N, Cid M, Puiggali M. Influence of σ -phase on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steels [J]. Corrosion Science, 1999, 41 (8): 16-31.

[5] 吴 玖. 双相不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.

[6] 宋志刚, 郑文杰, 王汉东, 等. 固溶温度对 00Cr22Ni5Mo3N 钢组织及力学性能的影响 [J]. 钢铁研究学报, 2004, 16 (6): 47-50.

[7] 郭海生. 00Cr21Ni2Mn5N 热处理及热加工工艺的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.

[8] 吴忠忠. 超级双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo4N 热处理工艺和热塑性研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.

[9] 黄 盛. 不同 N、W 含量对 00Cr27Ni7Mo5N 组织及性能的影响 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.

[10] 邢 娜. Fe-Cr-Ni-C-N 多元合金相平衡的热力学研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2009.

[11] Angelini E, Benedetti B D, Rosalbino F. Microstructural Evolution and Localized Corrosion Resistance of an Aged Super Duplex Stainless Steel [J]. Corrosion Science, 2004, 46: 135-137.

[12] Adhe K N, Kain V, Madangopal K, et al. Influence of Sigma-Phase Formation on the Localized Corrosion Behavior of a Duplex Stainless Steel [J]. Material Engineering Performance, 1996, 5 (4): 500-502.

李 惠 (1988-), 女, 硕士研究生 (西安建筑科技大学), 西安理工大学 (本科) 毕业, 双相不锈钢组织变化及腐蚀行为的研究. E-mail: eileen_irene@163.com

收稿日期: 2014-12-22