

时效处理对超级双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo2N 组织和耐点蚀性的影响

苗华军

(太原钢铁(集团)有限公司先进不锈钢材料国家重点实验室,太原 030003)

摘要 采用扫描电镜和 X 射线能谱仪研究了 00Cr29Ni6Mo2N 超级双相不锈钢 1 080 °C 30 min 固溶 + 650 ~ 1 000 °C 60 min 时效后的显微组织。试验结果表明,在奥氏体和铁素体相界面上析出了 Cr₂N 和 σ 相两种析出相,同时发现少量的 Cr₂N 在铁素体内。Cr₂N 析出优先于 σ 相,增加时效温度和时间对 Cr₂N 的析出量没有显著影响,但 σ 相含量随着时效温度的升高先增加后减少,850 °C 时效 σ-相面积百分含量最大,达 5.8%,同时在给定时效温度下随时效时间增加 σ-相含量增加。Cr₂N 和 σ 相的析出均降低了 00Cr29Ni6Mo2N 超级双相不锈钢的耐点蚀性能。

关键词 双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo2N 时效 析出相

Effect of Aging Treatment on Microstructure and Pitting Corrosion Property of 00Cr29Ni6Mo2N Super Duplex Stainless Steel

Miao Huajun

(State Key Laboratory of Advanced Stainless Steel Materials, Taiyuan Iron & Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003)

Abstract The microstructure of 00Cr29Ni6Mo2N super duplex stainless steel solution-treated at 1 080 °C for 30 min + aged at 650 ~ 1 000 °C for 60 min is investigated by means of scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The experimental results indicate that Cr₂N and σ phase precipitate at the ferrite/austenite interface and an amount of Cr₂N precipitates within the ferrite grain. The precipitation of the Cr₂N occurs before the σ phase, the increase in aging temperature and aging time do not obviously affect on the amount of Cr₂N precipitate, but the fraction of the σ phase increases firstly and then decreases with increasing the aging temperature, as aging at 850 °C the σ-phase area percentage content is maximum, up to 5.8%, and at given aging temperature with aging time increasing the σ-phase content increases. Precipitated Cr₂N and σ phase both reduce the pitting potential of 00Cr29Ni6Mo2N super duplex stainless steel.

Material Index Duplex Stainless Steel 00Cr29Ni6Mo2N, Aging Treatment, Precipitated Phase

双相不锈钢是由奥氏体和铁素体两相组成且两相比例接近 1:1,兼有奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢优点,广泛应用于造船、石油化工、海水淡化等领域^[1-3]。00Cr29Ni6Mo2N (2906) 双相不锈钢是在 00Cr25Ni7Mo4N (2507) 钢的基础上通过降低镍钼元素含量、增加铬氮元素含量改进的第三代双相不锈钢^[4-5]。由于 00Cr29Ni6Mo2N 钢中含有较高的铬含量,使得 σ 相、χ 相、Cr₂N 氮化物等第二相析出敏感性增强;较高的氮含量和较低的钼含量提高了组织的热稳定性,但另一方面氮又是强烈形成氮化物的元素,因此会增强氮化物形成。第二相析出会明显降低双相不锈钢的力学和腐蚀性能^[6-9]。目前,关于双相不锈钢的第二相析出及其对性能的影响针对 2205 和 2507 双相不锈钢研究较多^[10-12],有关双相不锈钢 2906 显微组织方面的研究鲜有报道。本文研究了 00Cr29Ni6Mo2N 钢时效温度和时效时间对其显微组织及耐点蚀性能的影响规律。

1 试验材料和方法

试验的 00Cr29Ni6Mo2N 钢 16 mm 板材的化学成分 (%) 如表 1 所示,生产工艺流程为:电弧炉 (160 t) → AOD (180 t) → LF → 连铸坯 (200 mm × 1 250 mm) → 板坯加热 (1 250 °C) → 热轧 (终轧 990 °C) → 固溶处理。材料首先进行 1 080 °C 30 min 固溶处理,然后对固溶试样分两组进行时效处理。一组是不同时效温度 650、700、750、800、850、900、950、1 000 °C 下时效处理,时效时间为 60 min;另一组采用时效温度为 650、850 °C,时效时间分别为 5、30、120、300 min。将未时效的固溶态试样和不同时效态试样打磨抛光,抛光状态下采用 EVO18 型扫描电镜背散射方式观察显微组织,利用牛津 INCA X-Act 能谱仪分析析出相成分 (EDS)。按照 ASTM E562 系统人工点计数法测定体积分数的试验方法测量了不同相的体积分数。在 Model352 型电化学测量系统上参考

表1 00Cr29Ni6Mo2N 超级双相不锈钢的化学成分/%
Table 1 Chemical composition of 00Cr29Ni6Mo2N super duplex stainless steel/%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	N	Cu
0.022	0.32	0.95	0.021	0.001	28.94	6.27	2.18	0.41	0.27

GB/T17899-1999 标准测定了不同时效处理后试样的点蚀电位 E_b , 每一状态取三个样品进行测量后取平均值。使用表1中给出的成分作为热力学输入条件采用 Thermo-Calc 热力学软件进行了相图计算, 计算了 600 ~ 1100 °C 可能存在的平衡相。

2 试验结果和讨论

2.1 固溶态组织观察和热力学相图分析

图1给出了双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo2N 经 1080 °C 固溶保温时间 30 min 后试样的显微组织, 组织为铁素体和奥氏体两相组织, 颜色较深的相为铁素体(δ), 较浅的相为奥氏体, 奥氏体(γ)呈不规则岛状分布在铁素体基体上, 定量分析铁素体相的体积分数为 49.53%, 两相内及相界上均未发现第二相析出物存在。

按照试验钢成分采用热力学软件 Thermo-Calc 进行了平衡相图计算, 结果如图2所示。由图2可以看到, 平衡状态下除了铁素体(δ)和奥氏体相(γ)以外, 组织中可能会析出的第二相有 σ 相、 Cr_2N 和碳化物($Cr_{23}C_6$)。其中 $Cr_{23}C_6$ 在析出温度范围内体积分数很低, 不到 0.2%; Cr_2N 析出温度范围较宽, 温度小于 950 °C 时 Cr_2N 析出量基本变化不大, 体积分数维持在 4.5% 左右, 溶解温度为 1049 °C; 640 °C 时 σ 相最大析出量最大, 体积分数为 48%, 温度达到 954 °C 时 σ 相完全溶解。

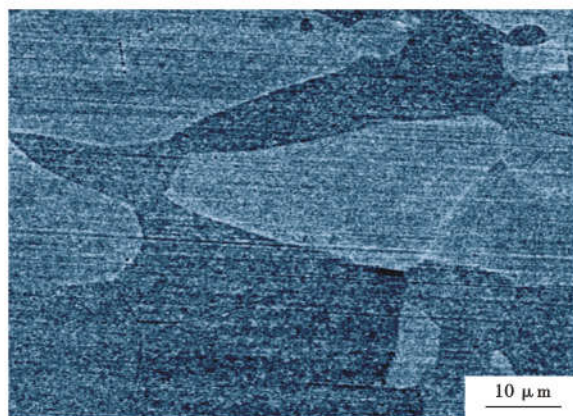


图1 00Cr29Ni6Mo2N 双相不锈钢 16 mm 板材 1080 °C 30 min 固溶处理的组织形貌

Fig.1 Morphology of structure of 00Cr29Ni6Mo2N duplex stainless steel 16 mm plate solution-treated at 1080 °C for 30 min

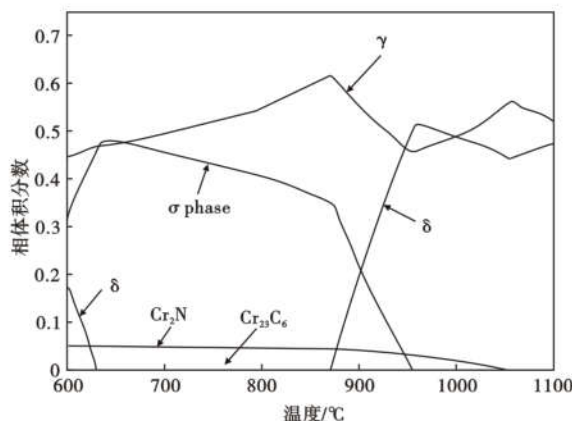


图2 00Cr29Ni6Mo2N 双相不锈钢热力学平衡相图

Fig.2 Thermodynamic equilibrium phase diagram of 00Cr29Ni6Mo2N duplex stainless steel

2.2 时效温度对 00Cr29Ni6Mo2N 钢显微组织的影响

图3给出了固溶态 00Cr29Ni6Mo2N 钢经时效时间为 60 min 不同温度时效后的显微组织。由图3可以看出, 除了奥氏体和铁素体两相组织以外, 不同程度析出了白色和黑色两种第二相。根据扫描电镜背散射成像原理, 背散射电子主要反映样品表面的成分特征, 即样品平均原子序数大的部位产生较强的信号, 形成较亮的区域, 反之形成较暗的区域。

结合 750 °C 时析出相分析元素成分结果(见表2)和能谱曲线分析, 与基体奥氏体和铁素体相成分相比白色的析出相成分中元素 Cr 含量和 Mo 含量较高, 可以判断白色析出相为 σ 相; 而黑色析出相中的元素 Cr 含量较高, 能谱曲线中明显出现了 N 元素的谱峰, 因此可以判断黑色的析出相为 Cr_2N 。

由图3(a)可以看出, 时效温度为 650 °C 时, 在奥氏体和铁素体的相界面处出现了大量的颗粒状 Cr_2N , 这主要是由于奥氏体相中富集 N 元素和铁素体相中富集 Cr 元素, 相界的界面能较高, 因此 Cr_2N 首先在奥氏体和铁素体两相的相界析出。经过 700 °C 时效后, Cr_2N 的数量和大小基本没有变化; 时效温度达到 750 °C 时, 发现在铁素体相内出现了细小的针状 Cr_2N , 而在相邻的奥氏体相内未观察到有 Cr_2N 析出(图3b), 这可能与两方面有关, 一方面 N 元素在铁素体相溶解度较低, 固溶处理冷却速度较快使得 N 元素在铁素体相内呈过饱和状态; 另一方面时效温度的升高增加了 Cr_2N 形核的驱动力, 因此在铁素体相内也出现了 Cr_2N 。同时经过 750 °C 时效处理后, 伴随着 Cr_2N 的析出在奥氏体和铁素体两相相界析出了白色的 σ 相并且向铁素体相一侧

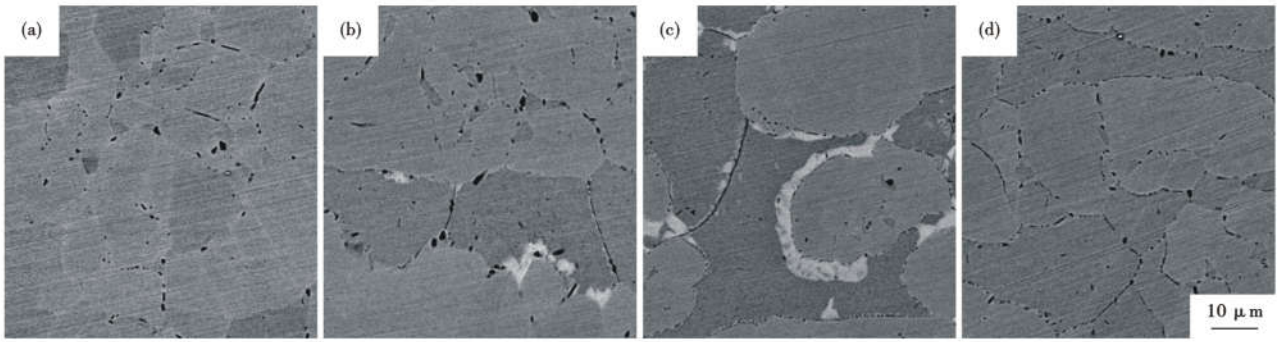


图 3 00Cr29Ni6Mo2N 钢 1 080 °C 30 min 固溶 650 °C (a) ,750 °C (b) ,850 °C (c) 和 950 °C (d) 时效 60 min 的组织形貌
Fig. 3 Morphology of structure of 00Cr29Ni6Mo2N steel solutionized at 1 080 °C for 30 min + aged at 650 °C (a) ,750 °C (b) ,850 °C (c) and 950 °C (d) for 60 min

延伸。时效温度继续升高,白色的 σ 相数量明显增加;时效温度升高到 850 °C 时(图 3c), σ 相析出数量达到了峰值。继续升高时效温度, σ 相数量开始减少;时效温度在 950 °C 时已观察不到 σ 相析出(图 3d)。所有时效样品中, Cr_2N 的大小和数量基本没有变化。图 4 给出了不同时效温度下 σ 相体积分数,时效温度为 750 °C 时 σ 相的体积分数大约为 0.5% ,850 °C 时 σ 相的体积分数达到最大值 5.8%。与 00Cr25Ni7Mo4N 钢双相不锈钢相比, 00Cr29Ni6Mo2N 钢 σ 相完全溶解温度显著降低,这主要由于双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo2N 中 N 质量分

数较高且 Mo 质量分数较低,提高了组织的热稳定性。而时效温度在 650 ~ 950 °C 变化时, Cr_2N 的体积分数基本上没有变化,维持在 0.8% 左右;时效温度达到 1 000 °C 时, Cr_2N 的体积分数稍有下降约为 0.5%。

2.3 时效时间对 00Cr29Ni6Mo2N 钢组织的影响

650 °C 时效 5 min 后, 00Cr29Ni6Mo2N 钢组织仍然为铁素体和奥氏体两相组织,未观察到第二相析出;时效 30 min 后 Cr_2N 开始在相界析出,体积分数约为 0.7% ;时效超过 30 min 继续延长, Cr_2N 的大小和数量基本没有变化;时效达到 300 min 时,在两相的相界析出少量 σ 相,其体积分数约为 0.9%。

850 °C 时效 5 min 后, 00Cr29Ni6Mo2N 钢显微组织中同时析出了 Cr_2N 和 σ 相, σ 相数量很少;与时效温度 650 °C 相比, 650 °C 时效 σ 相开始析出时效时间需要达到 300 min, 而 850 °C 时时效时间仅仅 5 min 组织中就出现了 σ 相,充分说明时效温度对 σ 相析出的影响更显著。已有研究结果表明 σ 相一旦形成,其增长速度很快。时效时间延长到 30 min 后, σ 相的数量和大小明显增大;时效时间达到 300 min 后, σ 相

表 2 00Cr29Ni6Mo2N 钢 750 °C 60 min 时效后不同相能谱的化学成分/%

Table 2 Chemical composition of various phases in 00Cr29Ni6Mo2N steel aged at 750 °C for 60 min by different EDS analysis/%

析出相	Si	Cr	Ni	Fe	Mo	N
γ	0.45	25.65	8.25	65.65	-	-
δ	0.58	31.35	4.02	62.17	1.88	-
σ 相(白色析出相)	0.50	34.86	3.84	54.95	5.85	-
Cr_2N (黑色析出相)	-	57.08	1.46	276.94	1.68	12.84

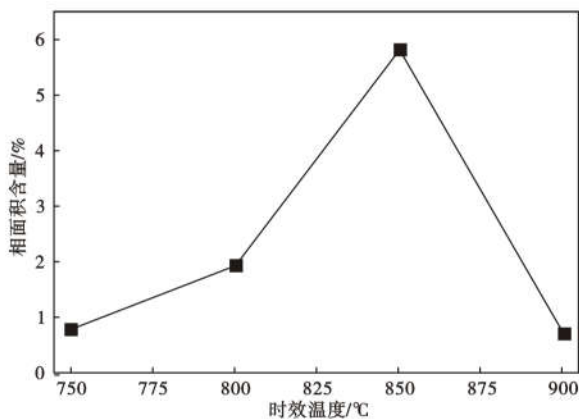


图 4 不同温度时效 60 min 后 σ 相体积分数变化

Fig. 4 Variation of σ phase volume fraction for specimens aged at different temperatures for 60 min

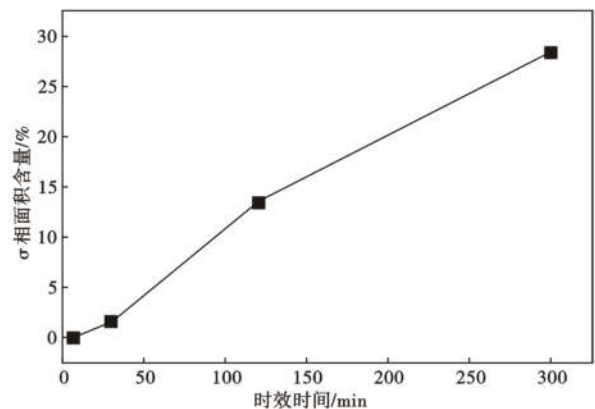


图 5 00Cr29Ni6Mo2N 钢 850 °C 时效时间对 σ 相含量的影响

Fig. 5 Effect of aging time on σ -phase area fraction in 00Cr29Ni6Mo2N steel at 850 °C

表 3 时效 60 min 温度对 00Cr29Ni6Mo2N 钢点蚀电位的影响

Table 3 Effect of aging temperature for 60 min on pitting potential of 00Cr29Ni6Mo2N steel

时效温度/°C	点蚀电位 E_b/V
650	1.012
700	0.834
750	0.672
800	0.659
850	0.447
900	0.649
950	0.797
1000	0.979

表 4 650 °C 和 850 °C 时效时间对 00Cr29Ni6Mo2N 钢点蚀电位的影响

Table 4 Effect of aging time on pitting potential of 00Cr29Ni6Mo2N steel aging at 650 °C and 850 °C

时效温度/°C	时效时间/min	点蚀电位 E_b/V
650	5	1.0281
	30	0.971
	120	0.949
	300	0.587
850	5	0.599
	30	0.563
	120	0.414
	300	0.303

体积分数显著增大铁素体相含量显著减少。图 5 给出了 850 °C 不同时效时间后 σ 相体积分数的变化。由图 5 可以看出,时效时间由 5 min 延长到 30 min 后, σ 相体积分数由 0.002% 增加到了 1.6%;随着时效时间延长到 120 min 后, σ 相体积分数出现了快速的增长;时效时间达到 300 min 时, σ 相体积分数达到了 28.3%。同样,时效温度 850 °C 下时效时间对 Cr_2N 的大小和数量均没有明显的影响。

2.4 时效处理对耐点蚀性能的影响

表 3 和表 4 分别给出了不同时效温度下和经过不同时效时间后 00Cr29Ni6Mo2N 钢的点蚀电位。由于时效处理后 00Cr29Ni6Mo2N 显微组织中存在

不同含量的 σ 相和 Cr_2N , 这些析出相容易造成贫 Cr 区域,从而降低了材料的耐腐蚀性能。由表 3 可以看到,随着时效温度的升高,点蚀电位先降低后升高。时效温度为 850 °C 时由于显微组织中 σ 相的析出量最大,点蚀电位降低到了最低值 0.447V。从表 4 可以看到,时效温度为 650 °C 时时效时间由 5 min 增加到 30 min 时,由于组织中少量 Cr_2N 析出点蚀电位开始出现轻微下降;时效时间延长到 120 min 时显微组织中 Cr_2N 析出量基本没有变化,因此点蚀电位没有发生明显的变化;时效时间达到 120 min 时显微组织中出现了少量的 σ 相,点蚀电位出现了明显下降,降低到了 0.587V,因此 σ 相比 Cr_2N 对 00Cr29Ni6Mo2N 钢的耐点蚀性能的影响大。同时由表 4 可以发现,时效温度为 850 °C 与 650 °C 相比,时效温度 850 °C 时效时间对点蚀电位的影响更为显著,这主要是由于 850 °C 时效时组织中除了析出 Cr_2N 以外,析出了不同数量的 σ 相;随着时效时间的延长,点蚀电位由时效时间 5 min 时的 0.599 V 降低到了到了时效时间 300 min 时的 0.303 V,耐点蚀性能明显降低。

3 结论

(1) 00Cr29Ni6Mo2N 双相不锈钢时效处理后,组织中析出了 σ 相和 Cr_2N 相, Cr_2N 析出优先于 σ 相。 σ 相和 Cr_2N 的析出都会导致 00Cr29Ni6Mo2N 钢耐点蚀性能降低,且 σ 相的影响更为明显。

(2) 随着时效温度的升高, σ 相含量先增加后减少。850 °C 时效时,随着时效时间的延长, σ 相含量明显增加;时效温度 650 °C 时效时间达到 300 min 时仅有少量 σ 相开始析出。

(3) 时效温度和时效时间对 Cr_2N 大小和数量基本没有影响。

参考文献

- [1] 吴 玖. 双相不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.
- [2] 孙长庆. 双相不锈钢的发展、性能与应用(二)[J]. 化工设备设计,1998,35(6):48-51.
- [3] Curappa I, Reddy C V. Characterization of Newly Developed Structural DMR-1700 Steel and Comparison with Different Steels for Chemical Applications[J]. Journal of Materials Processing Technology,2007,182(1):195-204.
- [4] 陆世英. 超级不锈钢和高镍耐蚀合金[M]. 北京:化学工业出版社,2012.
- [5] 于海成,严与辉,刘小杨,等. 双相不锈钢成分、性能及析出相分析[J]. 特殊钢,2019,40(3):53-58.
- [6] 蔺晓亮,陈兴润,王宝君,等. 固溶温度对 S32750 双相不锈钢组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理,2019,44(12):165-169.
- [7] 白于良,杨银辉,曹建春,等. Mn 对 22% Cr 双相不锈钢 700 °C 时效 σ 相及韧性的影响[J]. 材料工程,2017,45(5):71-79.
- [8] Pohl M, Storz O, Glogowski T. Effect of Intermetallic Precipitations on the Properties of Duplex Stainless Steel[J]. Materials Characterization,2007,58(1):65-71.
- [9] 郑传波,陈 曦. 固溶处理温度对 2507 双相不锈钢组织结构及耐蚀性能的影响[J]. 广西科学院学报,2016,32(3):161-167.
- [10] 王 红,梁 盈,陈 炜. 时效温度对 SAF2507 双相不锈钢性能及组织的影响[J]. 热处理技术与装备,2017,38(6):32-34.
- [11] 晁代义,徐仁根,孙有政,等. 850 °C 时效处理对 2205 双相不锈钢组织与力学性能的影响[J]. 材料导报,2019,33(Z1):369-372.
- [12] 王 冬,邹德宁,韩 英,等. 254SMo 和 2507 超级不锈钢中的 σ 析出相[J]. 材料热处理学报,2016,37(5):103-109.

苗华军(1977-),男,硕士(2015年北京科技大学),高级工程师,2000年东北大学(本科)毕业,不锈钢材料研发及科技管理。E-mail:miaohj@tisco.com.cn

收稿日期:2021-03-18