

· 形变与相变 ·



时效对超级双相不锈钢析出相演变的影响

骆仁智¹, 胡文豪¹, 王福明², 涂江平³, 陶应啟¹, 沈伟¹

(1 浙江省冶金研究院有限公司, 杭州 310015; 2 北京科技大学冶金与工程学院, 北京 100083;

3 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310030)

摘要:通过在 850 °C 时效处理研究了 S32750 超级双相不锈钢析出相的析出行为。采用 Thermo-Calc 热力学软件预测析出相及相组成, 采用 OM, FE-SEM 和 EDS 对 S32750 超级双相不锈钢铸坯不同时效状态下的样品进行全面分析, 利用 K-J-M-A 模型进行 σ 相析出动力学拟合。实验结果表明: 850 °C 时效过程中, σ 相优先在铁素体内部和双相晶界处析出, 直至铁素体相耗尽; σ 相的析出动力学控速环节主要是: 初始阶段形核控速和时效 40 min 后的元素扩散控速; 除 σ 相外, 时效过程中还会析出 χ 相和 Cr_2N 相。其中 χ 相属于亚稳定相, 主要在时效前期析出, 随着时效时间的延长最终转化成 σ 相。

关键词:双相不锈钢; 析出相; 析出动力学; 时效

DOI:10. 20057/j. 1003-8620. 2023-00071 **中图分类号:**TG156. 1

Effect of Aging treatment on the Evolution of Precipitates in Super Duplex Stainless Steel

Luo Renzhi¹, Hu Wenhao¹, Wang Fuming², Tu Jiangping³, Tao Yingqi¹, Shen Wei¹

(1 Zhejiang Metallurgical Research Institute Co., Ltd., Hangzhou 310015, China; 2 School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 3 Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310030, China)

Abstract: The precipitation behavior of precipitates in S32750 super duplex stainless steel was studied by aging treatment at 850 °C. Thermo-Calc software was used to predict the precipitates and phase composition in tested steel. OM, SEM and EDS were used to analysis the microstructure and precipitates of S32750 super duplex stainless steel after different aging treatment. K-J-M-A model was used to analysis the kinetic of precipitation of σ phase. The results showed that the σ phase was preferred to precipitate at ferrite/austenite boundaries during the aging process at 850 °C. There were two main steps to control the precipitation of σ phase: nucleation control and element diffusion control. In addition, χ phase and Cr_2N phase also precipitated during aging treatment. χ was the sub-stable phase, precipitated in the early aging period, and finally transformed into σ phase with the prolongation of aging time.

Key Words: Duplex Stainless Steel; Precipitates; Kinetic; Aging Treatment

双相不锈钢是耐蚀合金中一类非常重要的铁基合金, 其固溶组织中, 铁素体相和奥氏体相约各占一半, 一般量少相的含量也需要达到 30%。由于其独特的组织特点, 通过正确控制化学成分和热处理工艺, 将奥氏体不锈钢所具有的优良韧性与铁素体不锈钢所具有的较高强度和耐氯化物应力腐蚀性能相结合, 使得双相不锈钢兼具双相的优点, 是一种强度高、耐蚀性好的结构、功能一体化材料, 被广泛应用于石油、化工、造纸、海洋、能源、建筑等行业, 特别是近些年, 超级与特超级双相钢的开发, 成为近年来耐蚀合金领域研究的热点^[1-4]。

随着双相不锈钢中合金元素的增加, 二次析相

出风险增大, 同时不恰当的热处理也会导致双相不锈钢中二次相的析出, 如 σ 相、 Cr_2N 相、 χ 相和碳化物相等, 这些相的析出往往严重影响材料的力学性能、耐腐蚀性能和热加工性能^[5-7]。其中, σ 相是公认的危害最大的析出相。 σ 相富含 Cr 和 Mo, σ 相形成过程中会在其周围产生贫乏区, 显著降低双相不锈钢的耐点蚀性能^[8-11]。 σ 相的硬度是铁素体和奥氏体的两倍以上, 因此, σ 相在基体中析出, 双相钢的强度虽略有增加, 但塑性会显著降低^[12]。此外, 在热加工过程中, σ 相的析出容易造成应力集中, 导致裂纹的萌生和扩展^[13]。其中, 李立等^[4]在对焊接用双相不锈钢 ER2209 线材生产实践的研究中, 强

作者简介: 骆仁智 (1975—), 男, 硕士, 高级工程师; **E-mail:** luorenzhi@hzsteel.com; **收稿日期:** 2023-04-28

通信作者: 沈伟 (1990—), 男, 博士, 工程师; **E-mail:** shenweistb@163.com

调避免铸坯中 σ 相析出可有效避免终轧开裂。Chan K 等^[5]综述了双相不锈钢在 700 ~ 900 °C 温度范围 σ 相会快速析出,恶化材料的耐腐蚀性能。董珊珊等^[9]研究表明,LDX2404 双相不锈钢时效 15 min 后,双相相界面处会有大量的 σ 相析出。相较于 LDX2204、ER2209、S32205 等双相不锈钢,S32750 超级双相不锈钢具有更高的 Cr、Mo 等合金含量,意味着更大的 σ 相析出风险。因此,本文通过对 S32750 超级双相不锈钢连铸坯在 850 °C 下时效处理,研究了 σ 相的析出行为及析出动力学。为避免 S32750 超级双相不锈钢在凝固冷却、热处理等过程中 σ 相的析出提供参考。

1 实验材料及方法

采用 S32750 连铸坯为实验材料,铸坯尺寸为 220 mm×260 mm,其化学成分(质量分数/%):Cr 25.67, Ni 6.17, Mo 3.48, N 0.28, Mn 0.70, S 0.001, P 0.023, C 0.02, V 0.16, Si 0.46, Fe 余量。用线切割在连铸坯半径 1/2 处取样,样品尺寸为 12 mm×12 mm×12 mm。

首先,将所有样品在 1 100 °C 固溶 30 min 水淬,以均匀双相组织,然后将固溶试样在 850 °C 分别时效 5、10、15、20、40、60、120、240、300、600 min 后水冷。

时效样品经打磨抛光后,在 Behare 溶液(1 g $K_2S_2O_8$ +15 mL HCl+85 mL 去离子水)中侵蚀 10 ~ 20 s,利用光镜进行组织观察分析。用 Image J 软件统计析出相含量。每种条件下,随机选取不同位置的 20 张金相照片进行统计,取平均值作为最终结果。利用场发射扫描电镜(FE-SEM)观察析出相形貌和分布,用能谱(EDS)检测析出相组成。用 Thermo-Calc

热力学软件预测析出相及部分析出相的成分验证。

2 实验结果与分析

2.1 σ 相析出行为研究

采用 Thermo-Calc 热力学软件中的 POLY3 和 POST 模块并辅以 TCFE6 数据库对实验钢在 400 ~ 1 600 °C 温度范围内存在的平衡相进行计算,得到平衡状态下的热力学数据,如图 1 所示。可见,实验钢在 850 °C 时主要析出相是 σ 相和 Cr_2N 相。 Cr_2N 相和 σ 相不同温度下平衡组元变化如图 2 所示,高温下 Cr_2N 相主要由 Cr、N、V 等元素组成,而 σ 相主要由 Fe、Cr、Mo 等元素组成。

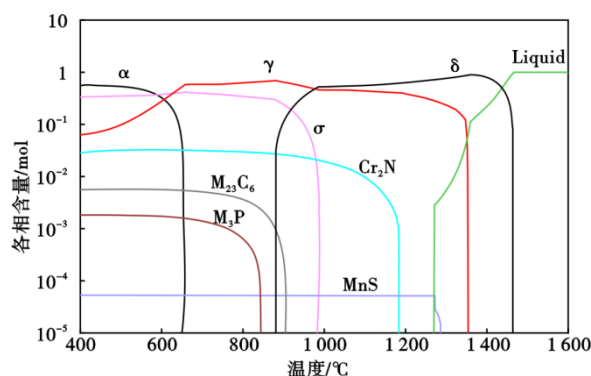


图 1 实验钢平衡相图

Fig. 1 Equilibrium phase diagram of experimental steel

图 3 是 850 °C 下时效不同时间的组织照片,其中黑色是铁素体相,灰色是奥氏体相,亮白色是 σ 相。如图 3(a) 所示,在未时效的固溶组织中无明显二次相存在。随着时效时间的增长, σ 相开始在铁素体和奥氏体的相界面处析出,如图 3(b) 所示。当时效时间达到 40 min 后,组织中出现典型的共析反应($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$)形貌,如图 3(c, d, e) 所示。随着时

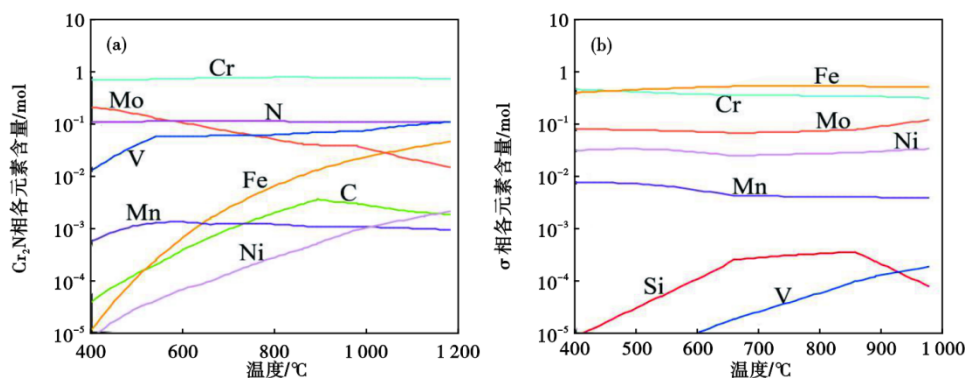


图 2 平衡析出相热力学计算:(a) Cr_2N 相平衡组元,(b) σ 相平衡组元

Fig. 2 Thermodynamic calculation results of the precipitates composition: (a) Cr_2N phase equilibrium component, (b) σ phase equilibrium component

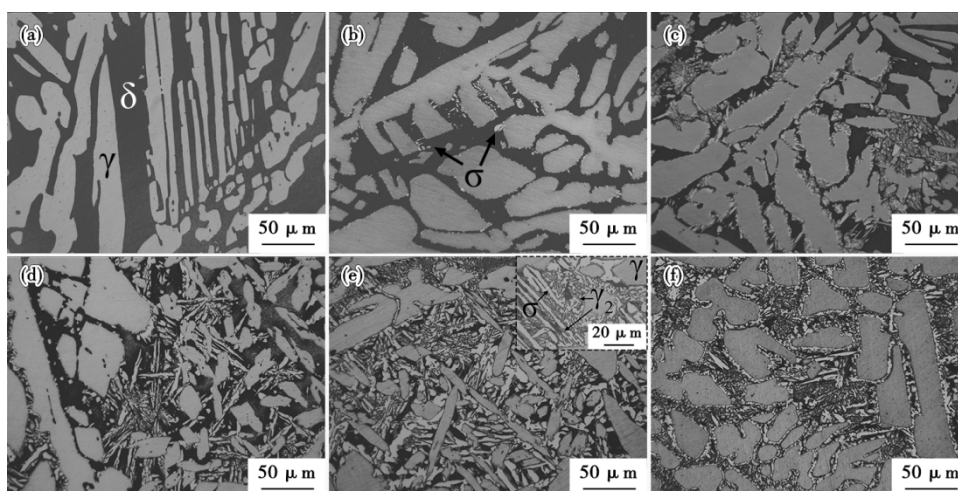


图3 850 °C不同时效时间处理后组织和析出相形貌:(a)0 min,(b)15 min,(c)40 min,(d)120 min,(e)300 min,(f)600 min
Fig. 3 OM observation of microstructure and precipitates after different aging time at 850 °C : (a) 0 min , (b) 15 min , (c) 40 min ,(d) 120 min , (e) 300 min , (f) 600 min

效时间的进一步延长,σ和γ₂的共析组织发生明显的细化。当时效时间达到600 min时,铁素体基本完全被消耗,如图3(f)所示。

2.2 σ相析出动力学

不同时效时间σ相析出量统计结果如图4(a)所示,随着时效时间的延长,σ相含量快速增加,当时效超过200 min后,σ相增长趋势变缓。K-J-M-A模型^[12]被广泛运用在σ相析出动力学研究上,如式(1)、式(2)。

$$X = 1 - \exp(-Kt)^n \quad (1)$$

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \quad (2)$$

式中,X为t时间内相变量;根据式(2),K是取决于温度T和活化能Q的反应速率常数;n是Avrami指数,与形核和晶粒生长方式有关,通常情况下,n的取值范围为1≤n≤4^[12]。

通过对式(1)的转变,σ相的析出行为可以表达为线性方程(3)。

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-X} \right) = n \ln K + n \ln t \quad (3)$$

根据式(3)可以将σ相的析出量转化为lnln(1/(1-X))与(ln t)的线性函数关系,从线性回归中可得出Avrami指数n和常数K。图4(b)是利用式(3)对σ相析出的拟合结果。可见,σ相在850 °C时的析出行为分为两个阶段。两个阶段具有不同的Avrami指数n和常数K。Dos Santos D C等^[14]提出了形核和长大的假说:当双相不锈钢在600~900 °C范围内时效时,σ相的形成分为形核阶段和长大粗化阶段。这个假说与本文研究结果一致。当时效时间小于40 min时,σ相主要在双向界面及三角区域形核,如图3(b)所示,此时,σ相可以在任何方向生长,具有较大的n值。随着时效时间的增加,σ相演变为不

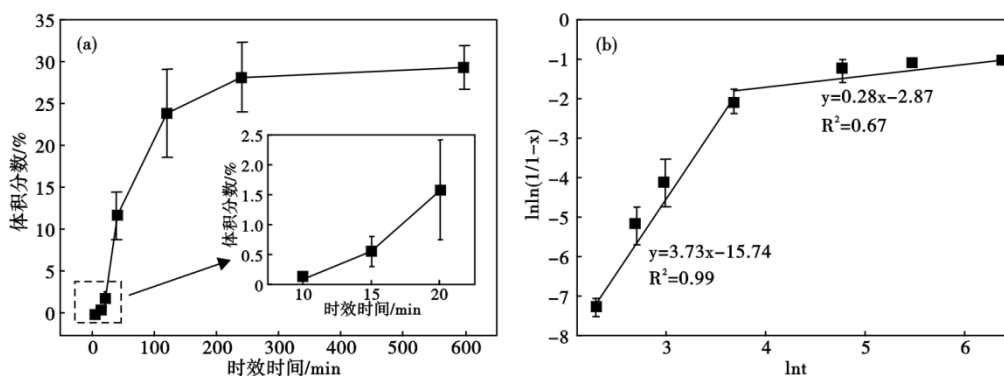


图4 850 °C不同时效时间σ相体积分数统计图(a)与σ相析出K-J-M-A模型拟合图(b)

Fig. 4 Statistical graph of σ phase volume fraction after different aging time at 850 °C (a) and linearized sigma volume fraction as a function of time assuming K-J-M-A kinetic model for sigma phase formation (b)

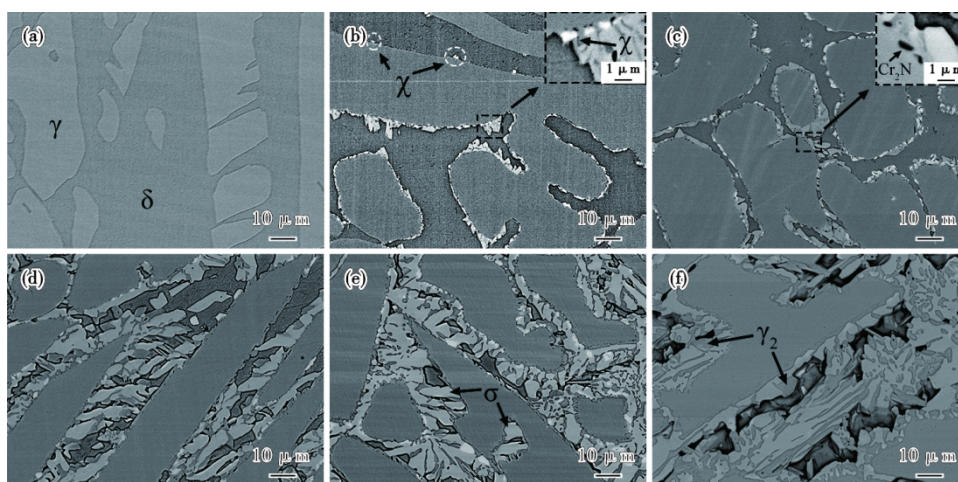


图5 850 °C不同时效时间处理后析出相的SEM背散射形貌:(a)0 min, (b)15 min, (c)40 min, (d)120 min, (e)300 min, (f)600 min
Fig. 5 SEM-BES morphology of precipitates after different aging time at 850 °C: (a) 0 min, (b) 15 min, (c) 40 min, (d) 120 min, (e) 300 min, (f) 600 min

连续的层状形态,并在两个方向优先生长, n 值略有降低。第二阶段中所有的 n 值均小于 0.5, 主要发生 σ 相的粗化, 如图 3(d,e) 所示。

第一阶段斜率与 σ 相的形核有关, 第二阶段斜率主要与 σ 相的生长和粗化有关。形核需要更高的活化能, 随着时效的延长, 有效形核位点减少, 此时 σ 相的生长和粗化变得更加容易。 σ 相的生长和粗化主要受元素扩散的影响, 文献研究指出^[15], 铁素体 (235±15) kJ/mol 和奥氏体 (278±15) kJ/mol 中成核和生长的活化能均高于 Cr 扩散所需的活化能。而铁素体中 Mo 扩散的活化能 (289 ± 13) kJ/mol 与 σ 相形成的活化能接近。因此, 在这个状况下, Mo 的扩散成为 σ 相形核和生长的限制环节。

2.3 χ 相和 Cr_2N 相析出行为研究

如图 5 所示, 时效过程中除了 σ 相之外, 同时还伴随着 χ 相和 Cr_2N 相的析出。 χ 相与 σ 相具有相同的形核位点, 优先在三角区域及双相界面上析出。如图 5(b) 所示, 在时效的初始阶段, χ 相沿铁素体和奥氏体相界析出, 部分 σ 相沿着 χ 相向铁素体内部生长。说明时效初始阶段 χ 相比 σ 相具有更高的析出动力学条件, 且 χ 相可以作为 σ 相的有效形核位点, 如图 6(a) 所示。当时效时间达到 40 min 时, σ 相发生明显粗化, 如图 5(c) 所示, 而 χ 相无明显变化。随着时效时间的进一步延长, χ 相含量降低。当时效时间达到 600 min 时, χ 相完全转变成 σ 相。这说明实验钢在 850 °C 时, χ 相是不稳定的。在时效开始阶段具有相对高的形核驱动力, 但是, 随着时间的延长逐渐转化成 σ 相。这与热力学计算结果一致。

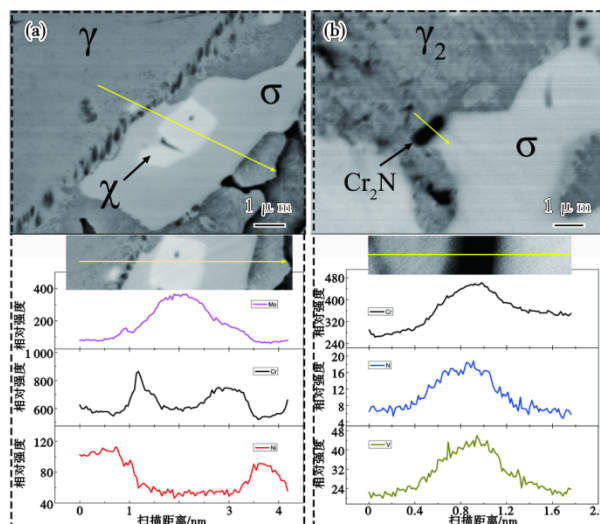


图6 时效 40 min χ 相和 Cr_2N 相 FE-SEM 形貌及 EDS 线扫描分析:(a) χ 相, (b) Cr_2N 相

Fig. 6 FE-SEM morphology and EDS line scan analysis of χ phase and Cr_2N phase at aging 40 min: (a) χ phase, (b) Cr_2N phase

此外, 铁素体具有较高的 Cr 含量, 而奥氏体具有较高的 N 含量, 因此棒状的 Cr_2N 相优先在铁素体和奥氏体相界面处析出, 如图 5(b,c) 所示。相比于 σ 相, 氮化物的尺寸相对较小, 普遍小于 1 μm , 如图 6(b) 所示。

图 6 是 χ 相和 Cr_2N 相的 SEM-EDS 线扫描分析。如图 6(a) 所示, σ 相以 χ 相为形核位点生长。与 σ 相相比, χ 相含有更高的 Mo, 而 Cr 含量比 σ 相低, σ 相和 χ 相均具有较低的 Ni 含量。如图 6(b) 所示, 氮化物主要由 Cr、N 和 V 组成。相对于 σ 相, 氮化物具有更高的 Cr 含量。线扫描结果与图 2 热力学计算结果一致。

3 结论

(1) 双相不锈钢在 850 °C 时效过程中主要析出 σ 相、 χ 相和 Cr_2N 相。

(2) 850 °C 时效过程中, σ 相的析出主要分为形核和长大两个阶段。当时效时间低于 40 min 时, 形核是 σ 相含量增长的限制环节; 当时效时间大于 40 min 时, 主要发生 σ 相的长大和粗化, 此时元素扩散是限制环节。

(3) χ 相作为亚稳定相, 在时效初期优先在铁素体和奥氏体相界面处析出, 为 σ 相的析出提供有效形核位点, 随着时效时间的延长, χ 相逐渐转化成 σ 相。EDS 线扫描结果显示, 相比于 σ 相, χ 相具有更高的 Mo 含量。

(4) 除了 σ 相外, 时效过程中, 双相界面处还析出氮化物相。热力学计算结果表明: 相比于 σ 相, 氮化物具有更高的初始析出温度。此外, 虽然氮化物具有更高的 Cr 含量, 但其析出尺寸和数量远小于 σ 相。

参考文献

- [1] 吴 玖. 双相不锈钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1996.
- [2] 吴 玖, 刘尔华. 国内外双相不锈钢材料和应用的发展: 2009 年第三届中国国际双相不锈钢大会论文集, 太原, 2009.
- [3] 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.
- [4] 李 立, 季灯平, 马振宇, 等. 焊接用双相不锈钢 ER2209 线材的生产实践[J]. 特殊钢, 2023, 44(2): 37-42.
- [5] Chan K, Tjong S. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels[J]. Materials, 2014, 7(7): 5268-5304.
- [6] 易忠烈, 陈兴润, 魏海霞, 等. 冷却速率对 2507 超级双相不锈钢 σ 相析出的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(2): 17-20.
- [7] 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.
- [8] Miao Huajun. Effect of Aging Treatment on Microstructure and Pitting Corrosion Property of 00Cr29Ni6Mo2N Super Duplex Stainless Steel[J]. Special Steel, 2021, 42(5): 81-84.
- [9] 董姗姗, 张子英, 何 亮, 等. 时效温度对新型 LDX 2404 双相不锈钢点蚀行为的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(4): 187-190+195.
- [10] Tan H, Jiang Y, Deng B, et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750[J]. Materials Characterization, 2009, 60(9): 1049-1054.
- [11] 苗华军. 时效处理对超级双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo2N 组织和耐点蚀性的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(5): 81-84.
- [12] 王晓峰, 陈伟庆, 毕洪运, 等. 影响双相不锈钢热塑性的诸因素讨论[J]. 上海金属, 2007, 29(6): 37-41.
- [13] 李国平, 裴海洋, 李建春, 等. σ 相对 S32760 超级双相不锈钢组织和性能的影响[J]. 工程科学学报, 2016, 38(3): 364-370.
- [14] Dos Santos D C, Magnabosco R. Kinetic Study to Predict Sigma Phase Formation in Duplex Stainless Steels[J]. Metallurgical and materials transactions. A, Physical metallurgy and materials science, 2016, 47(4): 1554-1565.
- [15] Almeida Melo E, Magnabosco R. Influence of the heterogeneous nucleation sites on the kinetics of intermetallic phase formation in aged duplex stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(11): 5273-5284.