



## FeCr16 耐蚀软磁合金中 $\sigma$ 相析出的影响因素

朱银存<sup>1</sup>, 宋长江<sup>2</sup>, 田玉新<sup>1</sup>

(1 宝武特种冶金有限公司技术中心, 上海 200940; 2 上海大学材料科学与工程学院, 上海 200444)

**摘要:** 分析了 FeCr16 耐蚀软磁合金在电渣重熔过程中凝固组织内  $\sigma$  相析出的影响因素, 采用 1 LM21H-SVF17SP 激光共聚焦显微镜, 以 5、10、20 °C/min 不同冷却速率对 FeCr16 耐蚀软磁合金进行了从 1 600 °C 至 1 400 °C 的凝固析出实验。并结合 JMatPro 软件进行热力学计算, 研究了 Cr 的偏析和  $\sigma$  相析出之间的关系。此外, 进行了电渣重熔过程不同熔速的试验, 并研究了  $\sigma$  相析出和熔速之间的关系。试验结果表明, 冷却速率较低时, 合金的 Cr 偏析程度较大, 随着冷却速率的增加, Cr 的最大偏析率和平均偏析率均有所下降; Cr 的偏析为  $\sigma$  相的析出提供了良好的动力学条件。电渣重熔速度越大, 凝固速率越慢, 偏析程度越高, 越易析出  $\sigma$  相; 电渣重熔速度为 3.5~4.5 kg/min 时, 热处理后的组织中未发现  $\sigma$  相, 而当熔速调整为 5.0~6.0 kg/min 时, 经过热处理后的组织在晶内及晶界处均有  $\sigma$  相析出。最佳电渣重熔速度为 3.5~4.5 kg/min。

**关键词:** FeCr16 耐蚀软磁合金; 冷却速率; 电渣重熔速度; 偏析;  $\sigma$  相

**DOI:** 10. 20057/j. 1003-8620. 2024-00201 **中图分类号:** TG142. 1

## Influence Factors on $\sigma$ -Phase Precipitation of FeCr16 Corrosion-resistant Soft Magnetic Alloy

Zhu Yincun<sup>1</sup>, Song Changjiang<sup>2</sup>, Tian Yuxin<sup>1</sup>

(1 Technical Center, Baowu Special Metallurgy Co., Ltd., Shanghai 200940, China;

2 School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

**Abstract:** In order to investigate the influencing factors of the precipitation of  $\sigma$  phase in the solidification structure of FeCr16 corrosion-resistant soft magnetic alloy during electroslag remelting process, a series of tests has been conducted to study the solidification process and precipitation of FeCr16 corrosion-resistant SMA (Soft Magnetic Alloy) from 1 600 °C to 1 400 °C at different cooling rates of 5, 10, 20 °C/min by using 1 LM21H-SVF17SP LSCM (Laser Scanning Confocal Microscopy). Meanwhile combining with thermodynamic calculation via JMatPro software, the relationship between segregation of Cr and  $\sigma$ -phase precipitation was studied. In addition, the test was performed with different melting rates during ESR process, and the relationship between  $\sigma$ -phase precipitation and ESR speed was also investigated. The results showed that while the cooling rate of solidification was low, the segregation degree of Cr element in the alloy was relatively high. With the increase of cooling rate, the maximum segregation rate and average segregation rate of Cr element both decreased; The segregation of Cr element provided favorable kinetic conditions for the precipitation of  $\sigma$ -phase. The higher ESR speed was, the slower the solidification rate, the higher the segregation, the more easily the  $\sigma$ -Phase precipitated. When ESR speed was set as 3.5 kg/min-4.5 kg/min, no  $\sigma$  Phase was found in the microstructure of ESR ingot after heat treatment, while the ESR speed was adjusted to 5.0 kg/min-6.0 kg/min,  $\sigma$ -Phase precipitation was detected. The optimal ESR speed was 3.5 kg/min-4.5 kg/min.

**Key Words:** FeCr16 Corrosion-resistant SMA; Cooling Rate; ESR Speed; Segregation;  $\sigma$ -Phase

耐蚀软磁合金 FeCr16 不仅具有较高的饱和磁感应强度及居里温度, 且在氧化性和胼类介质中, 具有较强的抗腐蚀性, 是液体火箭发动机各类阀体常用材料之一。主要用于制作侵蚀性介质中无保护层工作的各种电磁铁的磁导体、风动阀和液压阀磁导体<sup>[1]</sup>。该材料的应用工况存在高温和应力, 如果存在  $\sigma$  相, 由于其具有硬脆性, 会恶化材料的力学性能及磁性能, 进而影响产品的安全使用。

$\sigma$  相是不锈钢中常见的一种具有四方点阵结

构的金属间化合物析出相, 成分比较复杂, 其 Cr 含量随着合金体系在一定的范围内变化, 一般高于 30% (质量分数)<sup>[2]</sup>。通常情况下, FeCr16 合金中的 Cr 含量不足以引起  $\sigma$  相的产生, 但在某些特殊情况下, 也会导致成分和点阵常数如下的  $\sigma$  相: 分子式 FeCr,  $a_0=0.8799$  nm,  $c_0=0.4544$  nm 的出现<sup>[3]</sup>。

$\sigma$  相的产生过程极其广泛, 涉及铸造、轧制、热处理以及焊接等过程。另外, 其析出可受成分组成、组织结构及热处理制度等的影响, 其中, 成分是

影响其析出的主要因素。研究表明, Cr、Mo、W、Si等扩大铁素体区的元素能够促进 $\sigma$ 相的析出, 其中, Cr、Mo等元素的促进作用尤其显著<sup>[4]</sup>。关于铁素体不锈钢及双相不锈钢中 $\sigma$ 相的析出机理, 比较公认的一种观点认为是铁素体的共析分解( $\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ), 其中包含形核和长大两个过程。

$\sigma$ 相的析出产生更多的非共格相界面, 从而引起力学性能的显著变化<sup>[5-6]</sup>。另外, 由前述可知,  $\sigma$ 相是富Cr相, 它的析出会在组织内形成贫Cr区, 一定程度上降低材料的抗腐蚀性能。对于磁性能而言,  $\sigma$ 相也有着重要的影响, 主要是通过磁畴和磁壁的运动即磁路造成阻碍影响材料的磁感应强度和矫顽力<sup>[7]</sup>。

目前, 国内外对于不锈钢中 $\sigma$ 相析出行为的研究已经几乎涵盖了奥氏体、铁素体、马氏体以及双相不锈钢在内的所有钢种。但研究大多聚焦于后期热处理工艺制度(加热温度、冷却速率等)的影响, 而对冶炼过程特别是凝固过程中, Cr的偏析与 $\sigma$ 相析出行为的研究鲜有报道<sup>[8-9]</sup>。本文采用1LM21H-SVF17SP激光共聚焦显微镜及JMatPro热力学计算软件对FeCr16耐蚀软磁合金凝固过程中不同冷却速率下Cr偏析程度变化及 $\sigma$ 相的析出进行了研究。并且进行了不同电渣重熔速度试验, 得出了熔速与 $\sigma$ 相析出之间的关系, 为工艺参数的制定提供参考。

## 1 试验材料及方法

本研究中的金属原材料采用工业纯铁、金属铬、结晶硅、金属锰, 通过“真空感应(1 t真空感应炉)+电渣重熔(1 t气氛保护炉)”双联冶炼方法, 制备了 $\phi 400$  mm的重量1 t电渣锭。钢锭成分见表1。电渣重熔全过程采用氩气保护。

表1 FeCr16耐蚀软磁合金成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of FeCr16 corrosion-resistant SMA

								%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	
0.015	0.10	0.47	0.009	0.001	15.89	0.01	Bal	

在上述电渣锭上取样, 加工成 $\phi 6$  mm $\times 3$  mm圆柱试样, 并且对其进行磨光、抛光、清洗及干燥。采用1LM21H-SVF17SP激光共聚焦显微镜观察不同冷却速率下凝固组织情况。具体如下: 样品使用高纯氧化铝坩埚承载并放置于高温共聚焦加热炉里的样品台上, 炉内抽真空后通入高纯氩气防止试样

在加热过程中被氧化。高温金相炉以20 °C/min的升温速率将试样加热至1 600 °C并保温10 min使其完全熔化, 随后以5、10、20 °C/min的速率冷却至1 400 °C, 待试样凝固后断电快冷至室温, 保留其凝固组织, 对其进行观察和分析。另外, 进行了不同电渣重熔速度试验, 并对不同熔速下的电渣锭取样按照图1所示的热处理工艺进行热处理, 后对其进行SEM微观组织形貌观察和EDS微区成分分析。

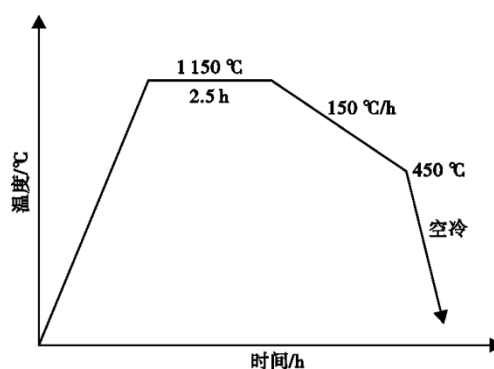


图1 电渣重熔铸锭(试样)热处理制度

Fig. 1 Heat treatment system for ESR ingot (samples)

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同冷却速率下凝固组织的激光共聚焦扫描

图2显示了FeCr16耐蚀软磁合金以5 °C/min的冷却速率凝固时, 固相形成的过程。凝固初期固相于1 514 °C开始出现, 如图2(a)中箭头指向位置所示, 冷却至1 512 °C时, 多个固相区域相继出现, 继续冷却至1 511 °C时, 大量固相区域迅速形成, 随着液相逐渐减少, 固相附近形成了沟槽, 沟槽中的液相凝固速率明显下降, 因而, 造成了合金在凝固过程中成分过冷的现象<sup>[10]</sup>。此时, 固相中的部分溶质排出至残余液相中, 合金元素在残余液相中积累, 最终造成偏析。

图3展示了冷却速率分别为10、20 °C/min时, 在1 508 °C时的固-液界面形貌。可以发现, 随着冷却速率上升, 温度的迅速降低使残余液相快速凝固, 固相周围液相沟槽明显减少, 从而降低了成分过冷的程度, 固相中溶质很难排出至残余液相中, 因此, 合金偏析的程度降低。

通过对比可以发现, 在凝固过程中的同一温度下, 冷速为20 °C/min的试样液相面积明显小于冷速为10 °C/min的试样。由于固相中溶质的扩散系数远小于液相, 当大量固相形成后, 溶质元素很难再

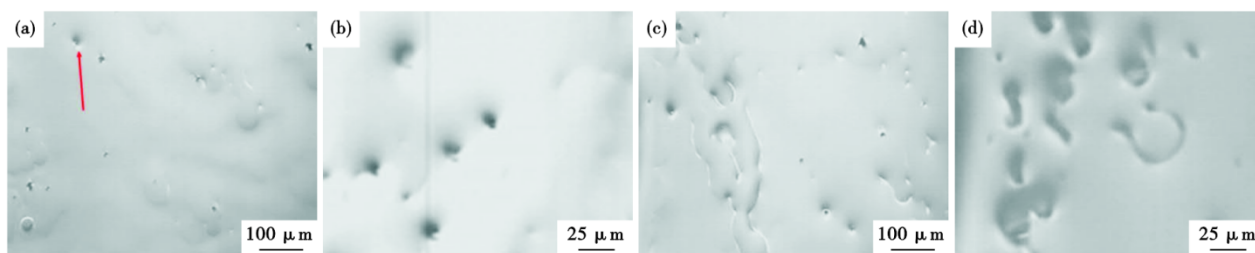


图2 FeCr16耐蚀软磁合金冷却速率为5 °C/min时固-液界面形貌:(a)1514 °C,(b)1512 °C,(c)1511 °C,(d)1508 °C  
Fig. 2 Solid - liquid interface morphology of FeCr16 corrosion-resistant SMA at a cooling rate of 5 °C/min : (a) 1 514 °C, (b) 1 512 °C, (c) 1 511 °C, (d) 1 508 °C

扩散偏聚,因此,更快的冷却速率能减轻试样的偏析程度。

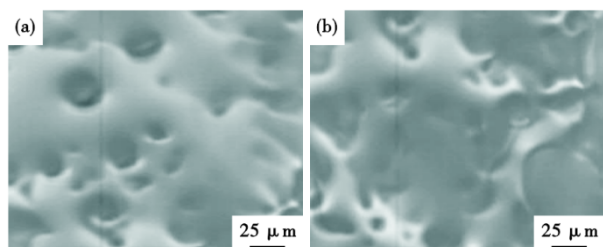


图3 FeCr16耐蚀软磁合金1508 °C时固-液界面形貌:(a)10 °C/min,(b)20 °C/min  
Fig. 3 Solid - liquid interface morphology of FeCr16 corrosion-resistant SMA at 1 508 °C : (a) 10 °C/min, (b) 20 °C/min

## 2.2 不同冷却速率下合金偏析率分析

进一步,对三种不同冷却速率下的凝固试样进行了成分分析,分别在试样中心、二分之一处及边部各取5个点进行了Cr的含量测定,结果见表2。

表2 不同冷却速率下合金最大及平均偏析程度

Table 2 Maximum and average segregation degree of alloys at different cooling rates

冷却速率/(°C·min <sup>-1</sup> )	最大偏析率/%	平均偏析率/%
5	6.18	2.36
10	4.31	2.10
20	3.25	1.39

注:偏析率计算公式

$$\text{偏析率} = \frac{\text{取样区域成分} - \text{合金名义成分}}{\text{合金名义成分}} \times 100\%$$

通过对三个不同冷速下试样的偏析情况进行分析比较,可以发现,冷速较低时,合金的偏析程度较大;随着冷速增加,合金中最大偏析率和平均偏析率均有所下降。这是因为,当冷速较高时,合金的凝固速度较快,固相中多余的溶质元素来不及排

出至液相中,从而使溶质元素不会在残余液相中聚集,偏析程度较低。

## 2.3 动力学研究(TTT曲线)

以表1中的合金成分为基础,通过改变 $w[\text{Cr}]$ 在合金中的含量,分别为16%,22%,28%,34%,使用JMatPro软件模拟计算了实际生产过程中Cr不同程度偏析情况下合金的等温转变(TTT)曲线,结果如图4所示。

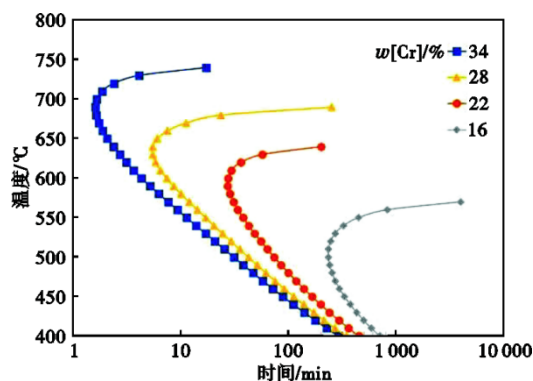


图4 FeCr16耐蚀软磁合金TTT曲线  
Fig. 4 TTT curve of FeCr16 corrosion-resistant SMA

可以看出,其符合“C曲线”的形状,即存在“鼻尖温度”(σ相最易析出和长大的温度)和“鼻尖时间”(对应于“鼻尖温度”的最短析出时间)。随着Cr偏析程度提升(图中Cr的增加),σ相析出的“C曲线”向图的左上方移动,“鼻尖温度”升高,“鼻尖时间”缩短。当合金中未发生偏析,即 $w[\text{Cr}]$ 为16%时,σ相析出的“鼻尖温度”约为500 °C,“鼻尖时间”高于200 min,此时σ相的析出动力学条件较差,在当前工艺下几乎不会析出。而当Cr合金内发生了偏析,例如局部区域 $w[\text{Cr}]$ 达到34%时,σ相会在2 min以内析出。因此,Cr元素的偏析为σ相的析出提供了良好的动力学条件。

## 2.4 不同电渣重熔速度下 $\sigma$ 相析出研究

目前,FeCr16耐蚀合金采取的是“真空感应+电渣重熔”的双联冶炼生产模式,电渣重熔过程决定了产品的最终成分。在电渣重熔过程中,熔速影响着各种目标参数,尤其对凝固组织(元素偏析)有着极为重要的影响<sup>[11-12]</sup>。电极熔速主要通过影响金属熔滴大小及滴落速率进而影响金属熔池深度及电渣锭的凝固速率。熔速越大,金属熔滴及其滴落速率越大,金属熔池越深,电渣锭凝固速率越慢,偏析程度越大。为此,制定了不同的熔速(A工艺熔速3.5~4.5 kg/min、B工艺熔速5.0~6.0 kg/min),具体工艺见表3。

表3 电渣重熔过程工艺

Table 3 ESR (Electric-slag remelting) process

工艺	熔速/ (kg·min <sup>-1</sup> )	保护气氛	冷却方式
A	3.5~4.5	Ar	钢锭冷却1 h后脱模空冷
B	5.0~6.0		

待电渣重熔完成后,在上述A、B两个电渣重熔铸锭的底部、中部和顶部各取2个试样,底部(a)、(b),编号为1、2;中部(c)、(d),编号为3、4;顶部(e)、(f),编号为5、6。按照图1所示的热处理工艺进行热处理。再对热处理后的试样进行研磨、抛光,使用腐蚀剂(盐酸20 mL+酒精40 mL+双氧水2 mL)进行腐蚀,随后在扫描电镜下进行组织形貌

观察,结果如图5所示。可以看出,熔速较小时,底部和中部试样在晶界上均未发现 $\sigma$ 相析出,如图5(a)(c)所示;顶部试样在晶界和晶内有针状 $\sigma$ 相析出,如图5(e)所示,尺寸约为1~2  $\mu\text{m}$ 。重熔熔速增大至1.25倍时,底部和中部试样微观组织晶内和晶界均有尺寸1~2  $\mu\text{m}$ 的 $\sigma$ 相析出,如图5(b)(d)所示,形貌与熔速较小时顶部试样类似。

另外,熔速增大时,在顶部试样中发现了如图5(f)所示的岛状区域,对此区域进行微区形貌观察及成分分析(图6和表4)。结果显示,此区域边界由短棒状围成, $\sigma$ 相尺寸可达10  $\mu\text{m}$ 以上, $w[\text{Cr}]$ 接近60%,远高于附近铁素体基体相中的16.3%。内部为 $\sigma$ 相和基体相间的片层状结构,其面扫平均成分Cr略高于铁素体基体相,并且含有C,结果见表4。另外,这种岛状结构在晶界和晶内均有出现,如图7(a)、(b)所示。

通过对不同取样位置的微观组织进行比较,同一熔速下,顶部最易析出 $\sigma$ 相,中部次之但与底部差别不大。由电渣重熔炉的构造可以看出,重熔铸锭底部为底水箱,侧面为结晶器,因此,冷却条件最好,凝固速率最大,而重熔铸锭顶部的渣层的隔热作用使熔池的热量难以传导,冷却条件最差,凝固速率也最小,故而重熔铸锭顶部溶质聚集的现象较为严重<sup>[13]</sup>。

对比不同电渣重熔速度下铸锭热处理后的微观组织和不同冷却速率下的凝固组织,结果是一致

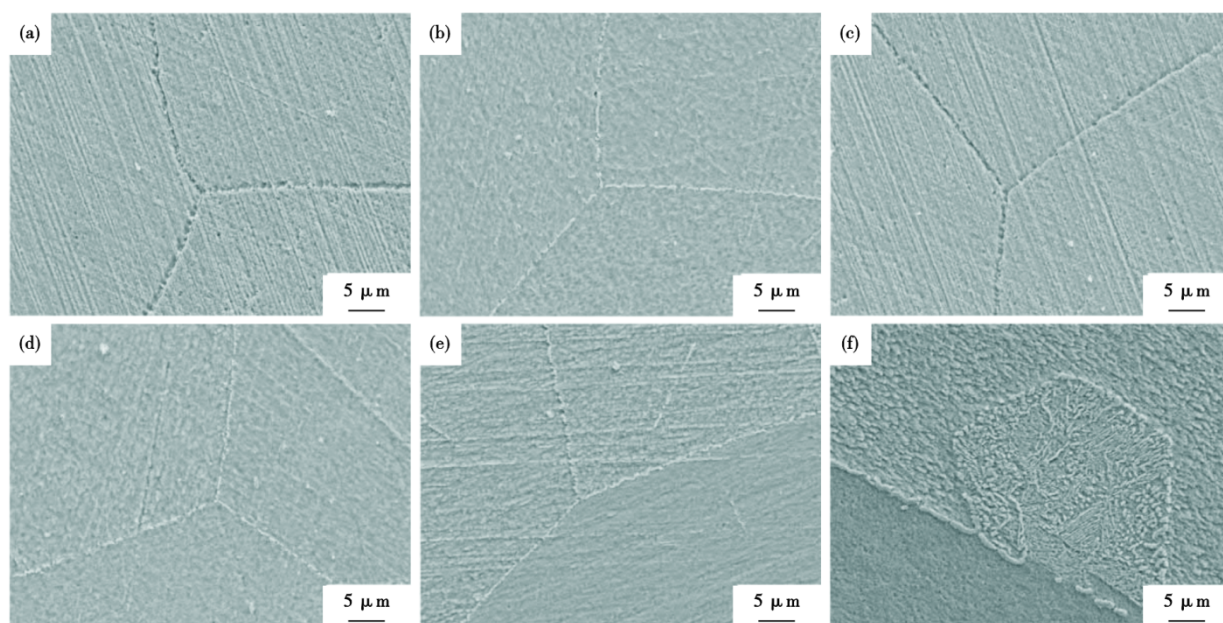


图5 电渣重熔铸锭微观组织形貌 熔速:(a)(c)(e): 3.5~4.5 kg/min; (b)(d)(f): 5.0~6.0 kg/min

Fig. 5 ESR ingots microstructure morphology: Remelting speed: (a)(c)(e): 3.5~4.5 kg/min; (b)(d)(f): 5.0~6.0 kg/min

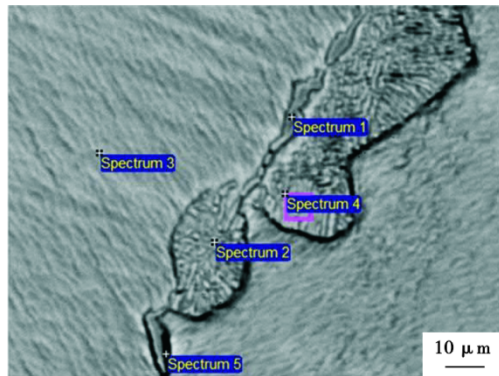
图 6 岛状区域( $\sigma$ 相围成)微观组织形貌

Fig. 6 Microstructure morphology of island shaped region surrounded by  $\sigma$  phase

表 4 图 6 中岛状区域( $\sigma$ 相围成)微区成分分析(质量分数)  
Table 4 Microscopic analysis of island shaped region surrounded by  $\sigma$  phase in figure 6

区域	C	Cr	Fe
图谱 1	-	58.7	41.3
图谱 2	2.7	18.9	78.4
图谱 3	-	16.3	83.7
图谱 4	3.4	19.6	77.0
图谱 5	-	57.7	42.3

的。电渣重熔速度设定为 3.5~4.5 kg/min 时,重熔后的铸锭进行热处理后的试样中未发现  $\sigma$  相;当重熔速度提升为 5.0~6.0 kg/min 时,凝固速率随之降低,热处理后的铸锭试样在晶内及晶界均发现了针状  $\sigma$

### 参考文献

[1] 刘佑华. 精密合金专集第一部分: 软磁合金[J]. 金属材料研究, 1994, 20(4): 1-49.

[2] Elmer J W, Palmer T A, Specht E D. *In situ* observations of sigma phase dissolution in 2205 duplex stainless steel using synchrotron X-ray diffraction [J]. Materials Science and Engineering: A, 2007, 459(1-2): 151-155.

[3] Hsieh C C, Wu W T. Overview of intermetallic sigma ( $\sigma$ ) phase precipitation in stainless steels [J]. ISRN Metallurgy, 2012, 2012: 732471.

[4] Maehara Y, Ohmori Y, Murayama J, et al. Effects of alloying elements on  $\sigma$  phase precipitation in  $\delta$ - $\gamma$  duplex phase stainless steels [J]. Metal Science, 1983, 17(11): 541-548.

[5] Lee J, Kim I, Kimura A. Application of small punch test to evaluate sigma-phase embrittlement of pressure vessel cladding material [J]. Journal of Nuclear Science and Technology, 2003, 40(9): 664-671.

[6] Magnabosco R. Kinetics of sigma phase formation in a Duplex Stainless Steel[J]. Materials Research, 2009, 12(3): 321-327.

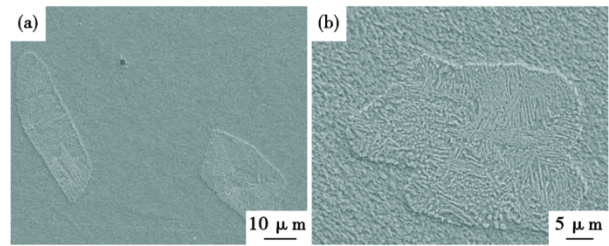


图 7 晶内岛状区域微观组织形貌:(a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$   
Fig. 7 Microstructure morphology of island shaped regions in inner-crystal : (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$

相组织,部分位置还发现了岛状组织。

### 3 结论

(1)凝固过程中,冷却速率较低时,合金的偏析程度较大;随着冷却速率的增加,合金中最大偏析率和平均偏析率均有所下降。

(2)热力学计算结果表明,Cr的偏析为 $\sigma$ 相的析出提供了良好的动力学条件,Cr越高,越容易析出 $\sigma$ 相。

(3)不同的电渣重熔速度对应着不同的凝固速率。电渣重熔速度越大,凝固冷却速率越慢,越易形成元素偏析,热处理后在晶内及晶界处均伴有 $\sigma$ 相析出。在熔速为 3.5~4.5 kg/min 的铸锭经过热处理后,组织中未发现 $\sigma$ 析出相,当熔速调整为 5.0~6.0 kg/min 时,热处理后的铸锭试验中在晶界及晶内均有 $\sigma$ 相析出。最佳电渣重熔速度为 3.5~4.5 kg/min。

[7] 卢凤喜. 电工钢中的析出物[J]. 武钢技术, 2009, 47(2): 53-57.

[8] 姜方, 张孟昀, 王刚, 等. 热处理温度对含钼铁素体不锈钢 0Cr<sub>17</sub>Mo2S 组织及性能的影响[J]. 特殊钢, 2019, 40(4): 48-50.

[9] 易忠烈, 陈兴润, 魏海霞, 等. 冷却速率对 2507 超级双相不锈钢  $\sigma$  相析出的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(2): 17-20.

[10] 高义民. 金属凝固原理[M]. 西安: 西安交通大学出版社, 2010.

[11] 梁强, 陈希春, 郭汉杰. 熔速对 GH4169 合金电渣重熔凝固过程参数影响的数值模拟研究[J]. 铸造技术, 2013, 34(8): 1016-1020.

[12] 张福利, 张晓峰, 李程. 熔速对电渣重熔 GH4169 合金凝固组织的影响[J]. 河北冶金, 2018(12): 17-22.

[13] Wang M, Zha X D, Gao M, et al. Structure, microsegregation, and precipitates of an alloy 690 ESR ingot in industrial scale[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(11): 5217-5231.