DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.05.004

糊状区保温对 Cr18Mn18N 奥氏体不锈钢析出行为的影响

曹　荣,金青林,李省霖,古航贞
(昆明理工大学 材料科学与工程学院,云南 昆明 650093)

摘　要:用糊状区保温增氮工艺制备了 Cr18Mn18N 奥氏体不锈钢。研究了糊状区保温对 Cr18Mn18N 合金氮含量和显微组织的影响。结果表明,当氮气压力为 0.1 MPa 时,随着糊状区保温时间的增加,铸锭中的氮含量由 0.161%提高到 0.384%,气孔率则从 3.69%逐渐降至 3.25%。随着氮含量的增加,奥氏体组织的体积分数逐渐增加,铁素体和 σ 相逐渐减小,当氮含量为 0.279%时,完全抑制 σ 相形核。

关键词:糊状区保温;氮含量;显微组织;σ 相

中图分类号:TG269　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)05-0445-04

Effect of Holding in Mushy Zone on Precipitation Behavior of Cr18Mn18N Austenitic Stainless Steel

CAO Rong, JIN Qinglin, LI Shenglin, GU Hangzhen
(College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Cr18Mn18N austenitic stainless steel was prepared by the nitriding process of melting holding in mushy zone. The effect of melting holding in mushy zone on nitrogen content and microstructure of Cr18Mn18N alloy was studied. The results show that the nitrogen content in the ingot increases from 0.161% to 0.384 with the increase of holding time in mushy zone when nitrogen pressure is 0.1 MPa, while the porosity decreases from 3.69% to 3.25%. With the increase of nitrogen content, the volume fraction of austenite structure increases gradually, ferrite and σ phase decrease gradually, and when nitrogen content is 0.279%, the nucleation of σ phase is completely inhibited.

Key words: holding in mushy zone; nitrogen content; microstructure; sigma

Cr18Mn18N 作为应用最广泛的的高氮钢,在具有高强度同时兼具高的抗应力腐蚀能力,是高效火电、核电发电机转子必不可少的护环钢材料[1]。然而,其生产工艺一般需经历多次的加热和变形过程,生产过程冗长。除此之外,由于高氮奥氏体不锈钢含有大量合金元素,在生产过程中很容易产生碳化物、氮化物以及金属间化合物等沉淀相的析出,导致材料加工性能恶化以及锻造开裂等问题。

大量研究表明,高氮奥氏体不锈钢中主要的沉淀相为氮化物 Cr_2N、少量碳化物($M_{23}C_6$、M_6C)和金属间化合物(σ)[2,3]。$M_{23}C_6$ 一般是沿着晶界析出,形貌会随着相邻奥氏体晶粒的取向差变化而改变,而晶界上的碳化物在奥氏体不锈钢的成形和服役过程中会成为孔洞的优先形核的位置,从而导致裂纹的萌生和扩展[4,5];Cr_2N 沉淀的形貌是随着时效过程而改变的,析出会导致奥氏体不锈钢在变形过程中产生脆性的穿晶断裂而损坏奥氏体不锈钢的力学性能[6];金属间化合物会使材料变脆甚至引起晶间腐蚀。

为了消除析出相对奥氏体不锈钢的不利影响,本文采用糊状区保温渗氮工艺制备高氮奥氏体不锈钢。在糊状区长时间保温,抑制析出相的形核,最大程度上减少铸造过程中的析出缺陷,从而优化奥氏体不锈钢的综合性能。

1　试验材料与方法

采用 Cr18Mn18Ni0.79 合金为原材料,化学成分 w(%)为:0.13 C,17.32 Mn,17.54 Cr,0.79 Ni,0.28 Si,0.049 P,0.57 S,Fe 余量。采用 NETZSCH STA449 F3 型差热分析仪测定的合金糊状区温度范围为 1 343 ℃至 1 445 ℃。合金的熔炼采用真空/高压感应熔炼炉。具体的实验过程如图 1 所示,首先将 3 kg 左右的试验材料置于氧化镁坩埚内,抽真空至 100 Pa 后感应加热熔化,直至熔体温度达到 1 600 ℃;然后关

收稿日期:2019-01-03
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51464026)
作者简介:曹　荣(1993-),女,甘肃平凉人,硕士生.研究方向:金属凝固成型.电话:18487313717,E-mail:1632162545@qq.com

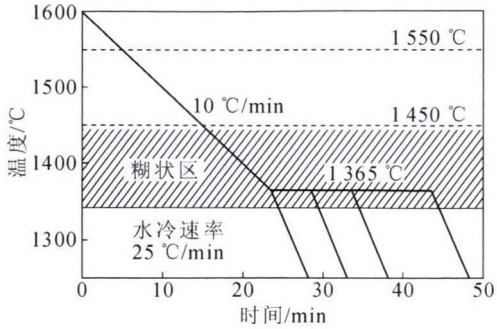


图 1 实验过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental process

闭真空系统，充入 0.1 MPa 的氮气(纯度 99.9%)，保温 15 min 使氮气充分溶入液相；降低电源功率，使熔体温度下降进入糊状区，调整电源功率使熔体温度维持在 1 365 ℃，保温 0、5、10、20 min；保温结束后关闭感应电源，利用冷却循环水将熔体冷却，冷却速度为 25 ℃/min，最终获得尺寸为 ϕ70 mm×150 mm 的铸锭。采用钨铼热电偶测量了熔体温度。

在距铸锭底部 30 mm 处取金相试样，经过研磨、抛光，10%草酸电解液电解腐蚀(电流为 1 A/cm^2)后进行金相观察。采用美国 LCEO 公司 TCH-600 氢氧氮联测仪测试氮含量。利用 NANO-NOVA 450 场发射扫描电镜及其 EBSD 附件对试样进行相分布检测。

2 试验结果及讨论

2.1 糊状区保温对氮含量和气孔率的影响

图 2 (a) 为氮含量随糊状区保温时间的变化情况，图 2(b)为气孔率随糊状区保温时间的变化情况。可以发现在 0.1 MPa 氮气压力下，随着糊状区保温时间的增加，其氮含量从 0.161%增加到 0.384%，而气孔率从 3.69%降至 3.25%，说明在糊状区温度范围内，长时间保温可以有效提高钢中的氮含量，同时降低铸锭中的气孔率。

2.2 糊状区保温过程中的显微组织演变

图 3 为不同氮含量下 Cr18Mn18N 合金的 EBSD 相分析图，观察发现 Cr18Mn18N 合金的室温组织由红色的基体奥氏体组织和蓝色的铁素体组织，以及分布在铁素体和奥氏体界面与铁素体相连接的白色的析出相 3 部分所组成。随着氮含量的增加，基体奥氏体体积分数逐渐增加，铁素体和析出相的体积分数逐渐减少，铁素体的形态由网状、片状逐渐向长条状、短棒状转变。甚至当氮含量达到 0.279%时，其组织只有铁素体和奥氏体的混合组织，没有出现白色的析出相(图 3c)。可认为氮含量的变化对析出相有较大影响，析出相更容易在氮贫瘠区析出，高的氮含量可完全抑制析出相的形核。当氮含量为 0.384%时，其室温组织几乎全为奥氏体组织，仅含有微量短棒状铁素体(图 3d)。

众所周知，只有在氮含量较高的实验钢中晶界处才可能存在少量 Cr_2N 相，且高的 N 含量可以促进 Cr_2N 的析出。本实验最高氮含量为 0.384%，远低于 Cr_2N 相析出所需的氮含量，且随着氮含量增加，析出相形核被抑制，所以排除沉淀相为氮化物的可能性。$M_{23}C_6$ 一般是沿着晶界析出，同时和相邻奥氏体晶粒保持相同的位向关系，其形貌会随着相邻奥氏体晶粒的取向差变化而改变。σ 相一般在晶界处和铁素体内部被观察到，呈现粗大不规则形貌，形成过程与化学成分有关，含有较高 Cr 元素的铁素体相对 σ 相形成有利。为了确定析出相的类型，我们进一步观察了 Cr18Mn18N 合金的显微组织，如图 4 所示，发现析出相大部存在于铁素体和奥氏体的界面处或者分布于铁素体晶粒内部，呈现粗大的不规则形貌。而且从前面我们已经知道析出相更容易在氮贫瘠区析出，高的氮含量会抑制它形核。这与之前各学者对高氮钢中析出物 σ 相[7-10]的研究相符，所以可确定析出相是 σ 相。

2.3 糊状区保温对 Cr18Mn18N 析出行为的影响

在奥氏体不锈钢中，显微组织中 δ 铁素体和奥氏体所在位置和形态，与凝固模式有一定的联系。而凝固模式可由铬镍当量比[11]来初步预测。

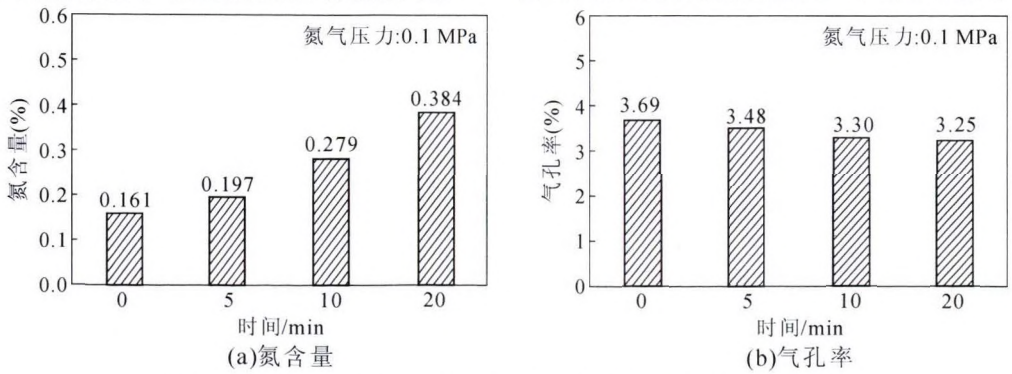
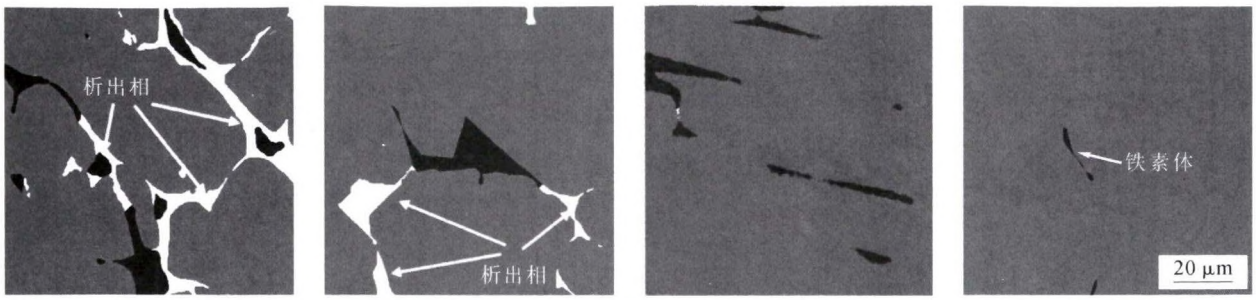


图 2 糊状区保温时间对 Cr18Mn18N 合金氮含量和气孔率的影响

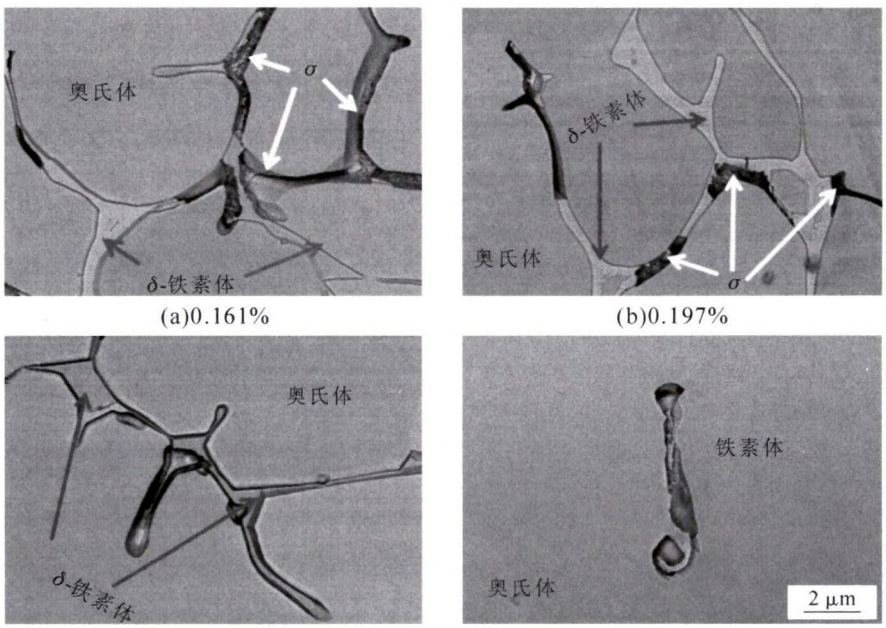
Fig.2 Effect of holding time in mushy zone on the nitrogen content and porosity of Cr18Mn18N alloy



(a)0.161%　(b)0.197%　(c)0.279%　(d)0.384%

图 3 不同氮含量下 Cr18Mn18N 合金的 EBSD 相分析图

Fig.3 EBSD of Cr18Mn18N alloy with different nitrogen content



(a)0.161%　(b)0.197%

(c)0.279%　(d)0.384%

图 4 Cr18Mn18N 合金显微组织随氮含量的变化情况

Fig.4 Microstructure of Cr18Mn18N alloy with different nitrogen content

$$Ni_{eq}=pctNi+0.31pctMn+22pctC+14.2pctN+pctCu$$

$$Cr_{eq}=pctCr+1.37pctMo+1.5pctSi+2pctNb+3pctTi$$

由理论计算可得,原材料凝固模式为 FA 模式,即液相中首先析出铁素体,随着温度的降低,初生铁素体会与液体发生包晶反应生成奥氏体 $L+\delta\rightarrow\gamma$,另一部分铁素体发生固态相变转变为奥氏体,最后的凝固组织为全奥氏体组织或者奥氏体、铁素体两相混合组织。

从图 3 我们已经知道,在糊状区保温过程中,随保温时间增加,奥氏体组织逐渐增加,铁素体和 σ 逐渐减少。如前所述,铁素体最终的形态则是由固态相变过程决定的,固态相变过程进行的程度取决于合金中的氮含量。保温时间较短时液相中的氮含量较低,所以由液相生成铁素体的驱动力较大。可以想象,在金属液中铁素体迅速形核,并团聚在一起,形成密集分布的形态。随着保温时间的增加,包晶反应生成奥氏体晶粒向铁素体内部长大,因此聚集在一起的铁素体晶粒被分割开。同时,氮作为强烈的奥氏体稳定元素,氮含量的增加会使包晶反应进行的更加彻底。当氮含量达到 0.384%时,只有极少数铁素体没有来得及转变为奥氏体。

研究表明,σ 相的形核与长大过程与化学成分相关[8,9]。在高温下,合金元素 Cr 和 Mo 能促进 σ 相析出,同时由于 σ 相不溶于 N 元素,所以 σ 相在氮贫瘠区容易析出。在本实验中,当溶体从高温冷却下来进入糊状区发生包晶反应时,奥氏体向铁素体内部生长,δ/γ 界面向 δ 推进,新形成的 γ 排出铁素体形成元素 Cr,使其在 $\delta/\gamma_{新}$ 界面富集。在糊状区短时间保温过程中,$\delta/\gamma_{新}$ 界面氮含量较低,Cr 含量较高,形成了 σ 成核的有利条件,这时候,σ 相会在 $\delta/\gamma_{新}$ 界面处形核,这个过程可以用 $\delta\rightarrow\sigma+\gamma_{新}$ 表示。当在糊状区长时间保温,包晶反应后形成的奥氏体会溶解了大量的氮。氮会降低了 Cr 原子的扩散速率,增加溶解度。而对高氮奥氏体不锈钢而言,σ 相的形核是受 Cr 的扩散速率控制,因此糊状区长时间的保温,可以有效提高氮含量,从而抑制 σ 的成核。

3 结论

(1)在 0.1 MPa 的氮气压力下采用糊状区保温增氮工艺制备 Cr18Mn18N 奥氏体不锈钢。结果表明,随着保温时间的增加,氮含量得到显著提高,气孔率减小。

(2)随着氮含量的增高,奥氏体相体积分数逐渐增加,铁素体和 σ 相体积分数逐渐减少,高的氮含量会抑制 σ 相形核。

(3)在短时间保温过程中,金属间化合物 σ 相会在 δ/γ 界面处形核,这个过程可以用 $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_{新}$ 表示。

参考文献:

[1] Qin F M, Li Y J, Zhao X D , et al. Effect of Nitrogen Content on Precipitation Behavior and Mechanical Properties of Mn18Cr18N Austenitic Stainless Steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2018, 54 (1): 55-64.

[2] Shi F, Wang L J, Cui W F, et al. Precipitation kinetics of Cr_2N in high nitrogen austenitic stainless steel [J]. Journal of Iron & Steel Research International, 2008, 15(6):72-77.

[3] Lee T H, Kim S J, Jung Y C. Crystallographic details of precipitates in Fe- 22Cr- 21Ni- 6Mo- (N) superaustenitic stainless steels aged at 900 ℃[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2000, 31(7): 1713-1723.

[4] Terada M, Saiki M, Costa I, et al. Microstructure and intergranular corrosion of the austenitic stainless steel 1.497 0 [J]. Journal of Nuclear Materials, 2006, 358(1):40-46.

[5] Voice W E, Faulkner R G. The discontinuous precipitation of M 23 C 6 in Nimonic 80 A [J]. Journal of Materials Science, 1987, 22 (12):4221-4232.

[6] Kikuchi M, Kajihara M, Choi S K. Cellular precipitation involving both substitutional and interstitial solutes: Cellular precipitation of Cr_2N in Cr-Ni austenitic steels[J]. Materials Science & Engineering A, 1991, 146(1-2):131-150.

[7] Berns H, Gavriljuk V, Riedner S. High Interstitial Stainless Austenitic Steels [M]. Berlin: Springer- Heidelberg, 2013.

[8] Fang F, Li J Y, Wang Y D. Solidification mode and microstructure of nitrogenous stainless steels [J]. Journal of University of Science & Technology Beijing, 2014, 36(11):1490-1496.

[9] Chun E J, Baba H, Nishimoto K, et al. Precipitation of sigma and chi phases in δ-ferrite of Type 316FR weld metals [J]. Materials Characterization, 2013, 86(1):152-166.

[10] Lee T H, Oh C S, Kim S J. Effects of nitrogen on deformation-induced martensitic transformation in metastable austenitic Fe-18Cr-10Mn-N steels [J]. Scripta Materialia, 2008, 58 (2):110-113.

[11] Suutala N. Effect of solidification conditions on the solidification mode in austenitic stainless steels[J]. Metallurgical Transactions A, 1983, 14(1):191-197.

2019年《铸造技术》杂志征订启事

《铸造技术》杂志，月刊，1979年创刊，中国铸造协会会刊，国内外公开发行，国内邮发代号：52-64，国外发行号：M855，中国标准刊号：ISSN1000-8365/CN61-1134/TG。

报道范围：报道国内外铸造领域的先进科技成果、应用技术、生产管理经验及信息和铸造设备，覆盖铸铁、铸钢和有色合金等铸造领域，包括砂型铸造以及熔模铸造、金属型铸造、消失模铸造和压铸等特种铸造技术。

主要栏目：试验研究、工艺技术、生产技术、特种铸造、装备技术、实用成型技术、材料改性、材料开发、材料保护及表面工程、材料失效分析、应力控制与理化测试技术、今日铸造等。

发行对象：国内外铸造企业，科研院所，高等学校，铸造原辅材料厂商，设备、仪器厂商，铸件采购商等。

广告范围：刊登铸造原辅材料、铸造设备、熔炼设备、热处理设备、环保设备、检测仪器以及铸件生产、科研成果转让、企业形象宣传等相关广告。

订阅方式及价格：

请从当地邮局订阅，也可以直接从铸造技术杂志社订阅。全年12期，每期定价18元，平寄全年216元（含邮费），挂号全年252元，快递全年336元。中国香港、澳门：每期定价36HKD，全年432HKD。

海外：每期定价18美元，全年216美元。

银行汇款：

户　名：陕西铸造技术杂志社有限责任公司

账　号：3700 0235 0920 0091 309

开户行：中国工商银行西安市互助路支行

邮购地址：西安市金花南路5号西安理工大学608信箱（710048）　　微信扫一扫 信息快知道

联系人：李巧凤　　电话/传真：029-83222071

网址：www.zhuzaojishu.net　　E-mail：zzjsyz@vip.163.com