

氮气压强对区熔 12Cr21Ni5Ti 双相不锈钢包晶转变及性能的影响

刘 沉¹, 李再久², 金青林¹

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 云南昆明 650093; 2. 昆明理工大学 民航与航空学院, 云南昆明 650093)

摘要: 采用高压区域熔炼增氮工艺制备了12Cr21Ni5TiN双相不锈钢。研究了高压区熔增氮工艺中的氮气压力对含氮双相不锈钢包晶转变及性能的影响。结果表明, 随着氮气压力升高, 试样中的氮含量由0升高到0.19wt%, 奥氏体体积分数由39.44%升高到69.03%。在包晶转变过程中, 随着氮含量的增加, 液相(L)转变为奥氏体相(γ)的比率上升, 而铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的比率下降。区熔增氮能够提高屈服强度、加工硬化指数及耐晶间腐蚀性能。

关键词: 区域熔炼; 含氮双相不锈钢; 包晶转变; 压缩性能; 腐蚀性能

含氮双相不锈钢是一类含氮、低镍或不含镍的资源节约型双相不锈钢。氮元素的存在不仅在一定程度上减轻了双相不锈钢对镍元素的需求, 缓解了因全球镍资源短缺和镍价提升而造成成本增加的难题, 同时可以在不降低双相不锈钢的韧性的前提下, 提高钢的强度及抗蠕变性能^[1-5]。

目前, 不锈钢增氮工艺大致可分为两类^[6-13]: 一类是通过向钢中添加氮化合金进行增氮, 这种工艺不易控制增氮量, 同时氮化合金价格较为昂贵, 并且这种方法容易引入新的杂质; 另一种是通过喷吹高压或低压氮气的方式增氮, 这种方法虽然避免了引入杂质的风险, 但是生产成本高, 同时冶炼工艺不易控制。为了避免以上两类方法的缺点, 本研究采用高压氮气下区域熔炼(区熔)的方法制备含氮双相不锈钢。区熔原本是用于提纯金属的有效方法, 但是近年来冶金领域的研究学者经常采用该方法将气体元素溶入金属基体中。由于区熔增氮的熔区较小, 且容易在高压氮气气氛中进行, 因此可以实现稳定的氮合金化。此外, 理论上区熔工艺可以实现长棒状材料的连续化增氮, 这对于含氮双相不锈钢的低成本制备具有重要的现实意义。前期我们分析了氮气氛下的区熔对奥氏体不锈钢增氮效果的影响规律, 探讨了包晶转变、奥氏体和铁素体的晶体学位相关系^[11]。本论文将在此基础上进一步研究双相不锈钢在区熔过程中的增氮行为, 并对双相不锈钢的包晶转变动力学过程以及力学和腐蚀性能进行分析和测试, 以期区熔增氮工艺的实际应用提供参考。

1 试验材料及方法

采用节Ni型12Cr21Ni5Ti 双相不锈钢为原材料, 其化学成分(质量分数, %)为: 0.12 C, 0.8 Si, 0.8 Mn, 0.035 P, 0.03 S, 21.3 Cr, 5.5 Ni, 0.5 Ti, Fe余量。在高压氮气氛下对双相不锈钢进行区域熔炼增氮, 区域熔炼增氮过程如图1所示。首先将尺寸为 $\Phi 8$ mm \times 300 mm的试样垂直放置, 两端固定在试样架上。启动真空系统抽真空至5 Pa, 然后充入高纯氮气(99.99%)至指定压强($P=0, 0.2$ MPa, 0.4 MPa, 0.6 MPa)。开启高频感应电源, 对试样进行区域熔炼。高频感应加热采用的是单匝线圈, 高频频率电源的频率为30 kHz, 最大功率为40 kW。高频感应只能实现试样的表面加热, 但是由于金属的导热率较高, 热量会迅速沿着试样径向传导。因此, 提高电源功率对试样进行加热, 就能够实现试样的局部熔化。此时的熔区依靠气液表

作者简介:

刘 沉(1995-), 女, 硕士, 主要研究方向为金属凝固成形。E-mail: 2041395544@qq.com

通讯作者:

金青林, 男, 博士, 博士生导师。E-mail: jinqinglin@kust.edu.cn

中图分类号: TG142.7

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2022)

03-0296-06

基金项目:

国家自然科学基金(51964030, 51464026)。

收稿日期:

2021-05-17 收到初稿,

2021-10-25 收到修订稿。

面张力能保持一个狭窄的宽度(约10 mm)。启动抽拉机构使试样以10 mm/min的速度向下移动,并继续调节电源的功率,使得熔区稳定地沿着试样向上移动。熔区移动过程中氮气会溶入熔区,实现整个试样的均匀增氮。

将获得的试样首先纵向切开,经研磨、抛光,98%浓硝酸电解腐蚀(电解时间为5 s,电流为1 A/cm²)后进行金相观察,使用Image Pro对显微组织体积分数进行统计,采用维氏显微硬度仪测量显微组织硬度。利用电火花加工,直接从区熔样品中截出 $\Phi 8$ mm \times 30 mm的试样进行氮含量检测。氮含量检测采用的是美国力可公司ONH836氧氮检测仪,其原理是通过较大的电流瞬间融化试样,试样中的氮生成N₂溢出。氮含量不同会导致热敏原件的温度和阻值发生变化,从而通过电信号变化来测定氮含量。对于钢铁材料中的氮含量检测,其精度可达0.01%。利用Thermo-Calc软件对包晶转变中的界面运动进行了动力学模拟计算。

将 $\Phi 8$ mm \times 12 mm的试样在日本SHIMADZU的AG-X型万能试验机上进行室温下压缩试验,压缩灵敏度设为5%,压缩速率设为1 mm/min,压缩行程设为9.6 mm。将相同位置的试样在Bio-Logic SP 300型电化学测试系统中进行双环电化学动电位再活化法(DL-EPR)晶间腐蚀测评,得到氧化过程(活化)的峰值电流与还原过程(再活化)的峰值电流。试样除锈后焊上铜导线,采用万用表欧姆挡测试试样确保试样和导

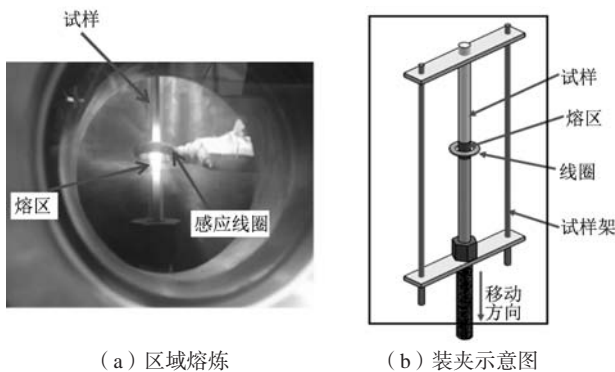


图1 氮气氛下的区域熔炼及试样的装夹示意图

Fig. 1 Zone melting process under nitrogen atmosphere and schematic of specimen installation

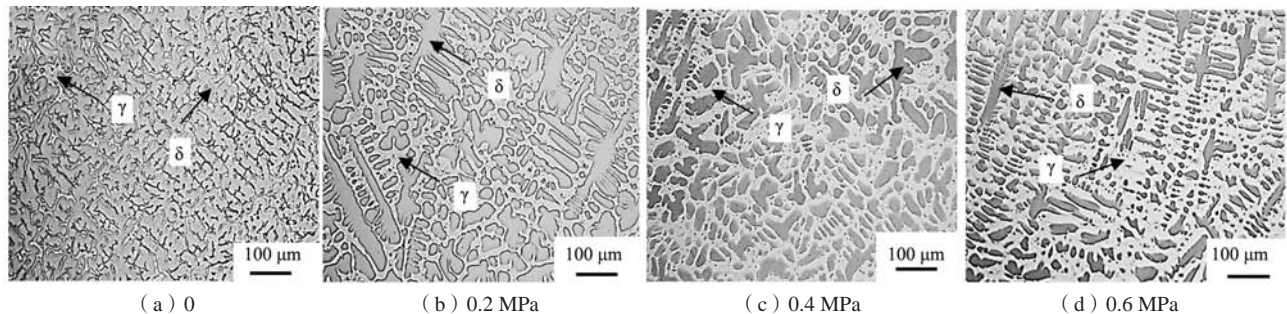


图2 高压区熔增氮对氮含量的影响

Fig. 2 Effect of high pressure zone melting nitriding on nitrogen content

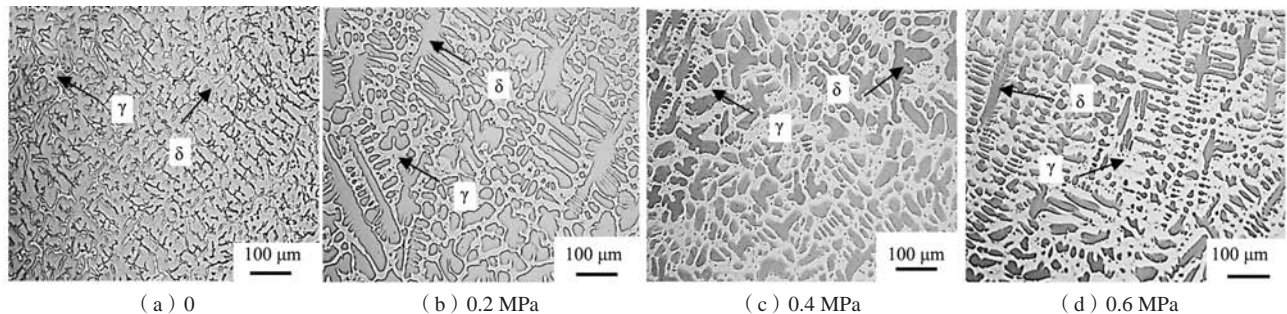


图3 氮气压力对12Cr21Ni5Ti合金微观组织的影响

Fig. 3 The effect of nitrogen pressure on the microstructure of the 12Cr21Ni5Ti alloy

线接通后,将工作面打磨、抛光,并用酒精、去离子水依次清洗,并风干。采用松香和石蜡的混合物对非工作面进行密封绝缘处理,使试样留出8 mm \times 10 mm工作面,防止出现漏电以及缝隙腐蚀现象的发生。待腐蚀液体系(1.2 mol/L H₂SO₄+1 mol/L NaCl+0.03 mol/L KSCN)稳定后进行测量DL-EPR曲线,以保证测量结果合理性。

2 结果和讨论

2.1 高压区熔增氮对氮含量及显微组织的影响

图2为试样中氮含量随氮气压上升的变化情况。可以发现,在区熔速度为10 mm/min下,随着氮气压升高,其氮含量从0.049%增加到0.19%。说明高压区熔增氮工艺可以有效提高钢中的氮含量。

图3为氮气压力对12Cr21Ni5Ti双相不锈钢微观组织的影响。由双相不锈钢显微组织可以看出, δ 相主要以柱状枝晶的形式存在于基体中,而 γ 相主要存在于 δ 相枝晶间隙中。同时, γ 相随着氮气压升高逐渐增多,而 δ 相逐渐减少,说明氮元素能促进 γ 形核和长大。

图4为氮气压力对双相钢中奥氏体体积分数及显微硬度的影响。如图4a所示,当氮气压为0时,奥氏体体积分数为39.44%,随着氮气压力的上升至0.6 MPa,奥氏体体积分数增加到69.03%;如图4b所示,当氮气压为0时,奥氏体和铁素体的硬度分别为HV 172.9和HV 148.9,随着氮气压上升到0.6 MPa,奥氏体和铁素体的

硬度分别上升到HV 239.2和HV 198.7, 这说明氮元素能提高两相硬度。

2.2 高压区熔增氮对包晶转变的影响

图5a为12Cr21Ni5TiN双相不锈钢相图。以氮含量为0.05wt%为例, 由图中可知, 12Cr21Ni5TiN合金凝固顺序为: $L \rightarrow L + \delta \rightarrow (L + \delta) + \gamma \rightarrow \gamma + \delta$ 。凝固过程中, 从液相首先析出铁素体(δ); 当温度降至1450℃左右时, 开始进行包晶相变。包晶相变过程如图5b所示, 可以将包晶相变分为两个独立的组成部分^[14-15]: 包晶反应($L + \delta \rightarrow \gamma$)和包晶转变($\delta \rightarrow \gamma, L \rightarrow \gamma$)。先析出的铁素体(δ)与周围液体(L)发生包晶反应,

沿L/ δ 界面生成 γ 相薄膜, 如图5b所示。一旦形成 γ 相薄膜, 此时包晶反应只能发生在 γ 、 δ 和L的三相交界处。而 γ 相则通过包晶转变, 分别向 δ 相($\delta \rightarrow \gamma$)和液相生长($L \rightarrow \gamma$), 最终形成铁素体和奥氏体共存的两相组织。

如上所述, 由于包晶转变可以分为 $L \rightarrow \gamma$ 和 $\delta \rightarrow \gamma$ 两个部分, 为了方便Thermo-Calc动力学模拟, 本研究将包晶转变过程简化成如图6所示的模型, 将 $L \rightarrow \gamma$ 和 $\delta \rightarrow \gamma$ 包晶转变过程分开模拟。初始状态时, 设模型中 γ 相长度为 1×10^{-5} m, δ 相和L相长度为 2×10^{-3} m, 冷却速度为5.4 K/s, 温度为1500℃, 模拟时间为3000 s。包晶转变结束时, γ 相向 δ 相的生长长度为 a mm, 剩

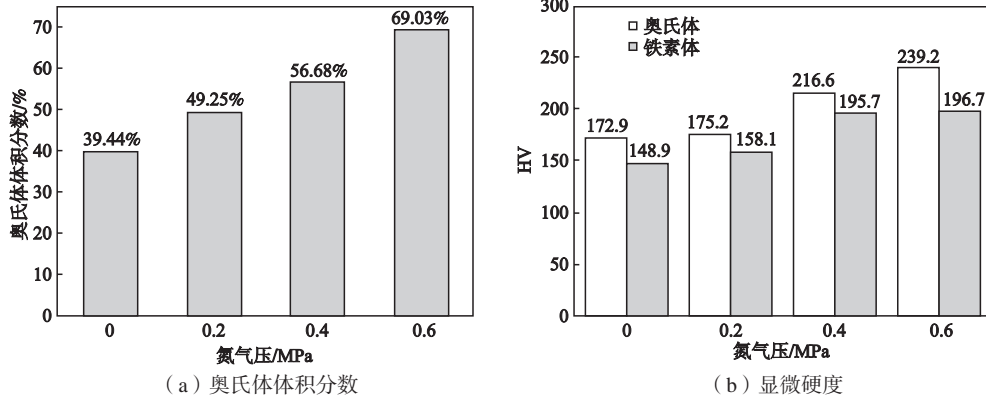
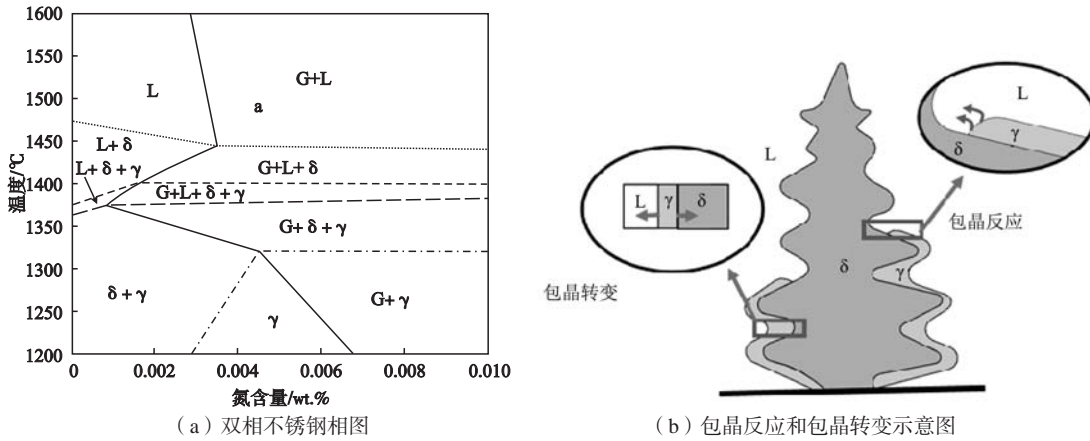


图4 氮气压强对12Cr21Ni5TiN合金奥氏体体积分数及显微硬度的影响

Fig. 4 Effect of nitrogen pressure on austenite volume fraction and vickers hardness of the 12Cr21Ni5TiN alloy



(a) 双相不锈钢相图

(b) 包晶反应和包晶转变示意图

图5 12Cr21Ni5TiN双相不锈钢相图以及双相不锈钢的包晶反应和包晶转变示意图

Fig. 5 Phase diagram and schematics of the peritectic reaction and peritectic transformation of the 12Cr21Ni5TiN duplex stainless steel

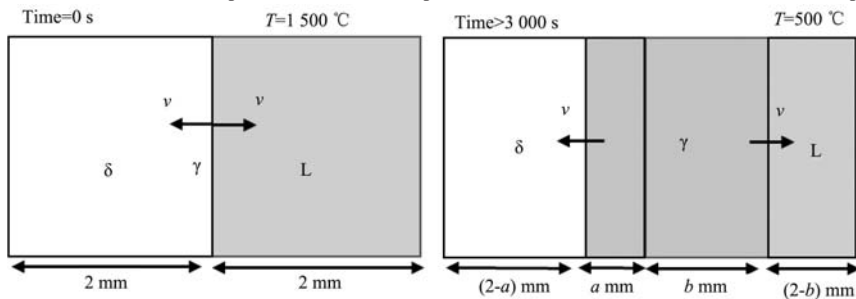


图6 包晶转变动力学模型

Fig. 6 Kinetic model of the peritectic transformation

余的 δ 相长度则为 $(2-a)$ mm; γ 相向L相生长长度为 b mm, 剩余的L相则长度为 $(2-b)$ mm。铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的比率为 $a/2$, 液相(L)转变为奥氏体相(γ)的比率为 $b/2$, 双相钢中液相(L)和铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的总比率为 $(a+b)/4$ 。模拟结果如图7a, b所示。

图7a为氮含量对 δ/γ 界面迁移位置的影响。在 $\delta \rightarrow \gamma$ 包晶转变过程中, 随着氮含量上升, δ/γ 界面迁移的距离变短, 迁移速率从 $14.3 \mu\text{m/s}$ 下降到 $6.2 \mu\text{m/s}$ 。而在L $\rightarrow \gamma$ 包晶转变过程中, 如图7b所示, 随着氮含量升高, L/ γ 界面迁移距离变长。L/ γ 界面迁移速率逐渐从 $25.32 \mu\text{m/s}$ 下降到 $11.02 \mu\text{m/s}$ 。图7c为氮含量对L、 δ 相转变为 γ 相比率的影响。随着氮含量升高, 铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的比率由 37.85% 下降到 17.90% ; 液相(L)转变为奥氏体相(γ)的比率由 25.27% 升高到 66.30% 。图7d为氮含量对液相(L)和铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的总比率的影响。随着氮含量升高, 总转变比率从 63.12% 上升到 84.70% , 这与图4a的实测结果基本吻合, 都呈现了随着氮含量上升, 奥氏体含量上升的趋势。

综上所述, 在包晶转变过程中, 随着氮含量上升, 铁素体(δ)转变为奥氏体(γ)的比率下降, 而液相(L)转变为奥氏体(γ)的比率上升。随着氮含量的

增加, 液相(L)和铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的包晶转变速率均会降低, 但液相(L)和铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的总比率上升。这可能是因为在凝固过程中, δ 相的氮的溶解度较低, 会将大量的氮排到液相中去, 使液相中氮含量升高。而氮元素是奥氏体形成元素, 这会导致L相更容易生成 γ 相。

2.3 高压区熔增氮对12Cr21Ni5TiN双相不锈钢压缩性能的影响

图8a为含氮双相不锈钢的真应力-真应变曲线。可知, 随着氮气压增加, 屈服强度增加, 当氮气压增加到 0.6 MPa 时, 材料的屈服强度增加到 301.3 MPa 。大多数真应力-真应变曲线遵循一个表达式, 即Holloman关系式^[16]。

$$\sigma = K\varepsilon^n \quad (1)$$

式中: σ 是真应力; ε 是真应变; K 是强度系数; n 是加工硬化指数。对式两边取对数可得:

$$\lg\sigma = \lg K + n \lg\varepsilon \quad (2)$$

即, 在 $\lg\sigma$ - $\lg\varepsilon$ 双对数坐标系中, 直线的斜率即为加工硬化指数 n , 结果如图8b所示。对比不同氮气压加工硬化指数, 当不锈钢中氮气压为 $0, 0.2 \text{ MPa}, 0.4 \text{ MPa}, 0.6 \text{ MPa}$ 材料的加工硬化指数从 0.75 上升到 0.84 , 材料的加工硬化指数与组织的类型和软硬相体积分数有密切

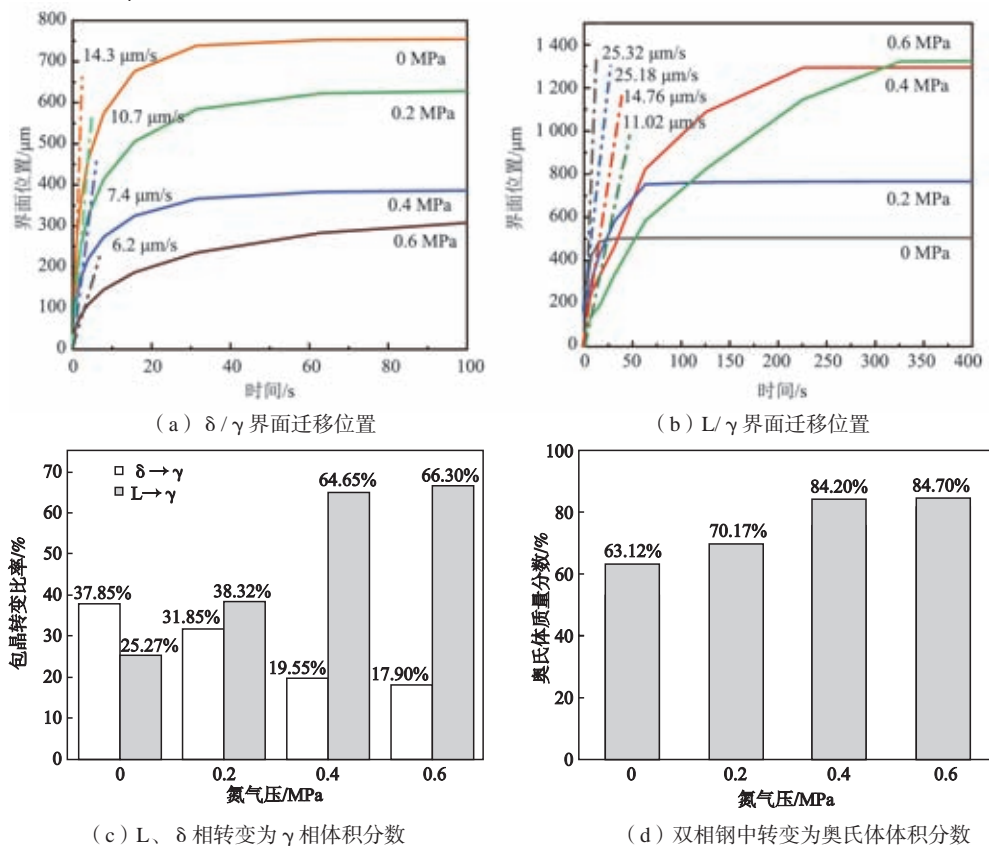


图7 不同氮含量的包晶转变的动力学模拟结果

Fig. 7 Kinetic simulation results of the peritectic transformation with different nitrogen contents

相关。一般在双相不锈钢中，铁素体为双相不锈钢中的硬相，而奥氏体为软相。但是氮元素的加入，使氮在双相不锈钢中以间隙固溶强化的方式强化双相不锈钢，并且氮主要集中于奥氏体相中，这导致氮直接强化了奥氏体相^[17]，这使得奥氏体转变成双相不锈钢中的硬相，而铁素体转变成软相^[18]。随着氮含量上升，奥氏体体积分数上升，铁素体体积分数减少，即硬相体积分数增加，软相体积分数减少，这可以导致加工硬化指数上升。同时，氮元素增加导致固溶强化，位错运动阻力增加，也使得不锈钢加工硬化指数上升。这两个方面共同促使含氮双相不锈钢加工硬化指数上升。

2.4 高压区熔增氮对 12Cr21Ni5TiN 双相不锈钢晶间腐蚀性能的影响

图9a为不同氮气压下双相不锈钢试样的双环动电位扫描(DL-EPR)曲线。将不同氮含量下试样的活化态电流密度(I_a)和再活化态电流密度(I_r)用比值得到再活化率($R_a=I_r/I_a \times 100\%$)，以此表征材料的晶间腐蚀敏感度， R_a 越大，表明材料的晶间腐蚀敏感性越大(即发生晶间腐蚀倾向越大)； R_a 越小，表明材料的晶间腐蚀敏感性越小(即发生晶间腐蚀倾向越小)^[19]。 R_a

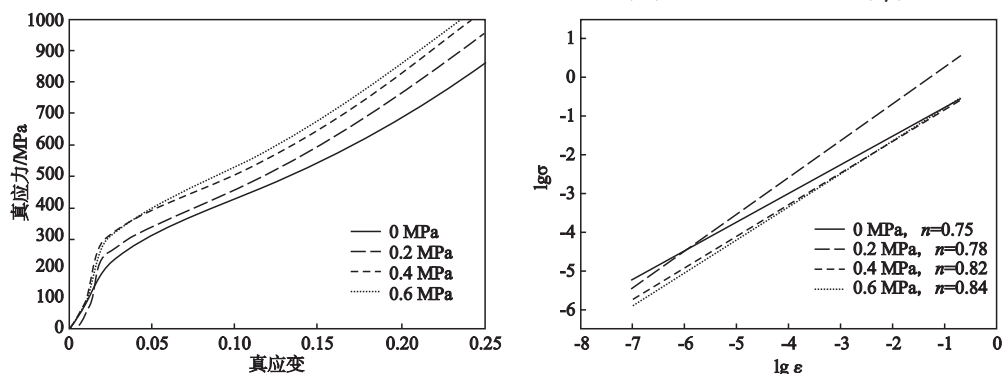
计算结果如图9b所示，可以看出，氮元素可以降低双相不锈钢的晶间腐蚀敏感度。当氮气压为0时，双相不锈钢的腐蚀敏感度为0.47，随着氮气压上升到0.6 MPa时，腐蚀敏感度也随之下降到0.004，这说明氮含量上升提高了双相不锈钢的耐晶间腐蚀性能。

一般情况下，不锈钢中Cr含量大于10%~12%时，不锈钢才具有耐腐蚀性能。当金属发生晶间腐蚀时，奥氏体中过饱和的碳析出到铁素体晶界处与Cr形成碳化物，降低晶间腐蚀性能^[20]。而随着氮气压上升，双相钢中的氮含量逐渐升高，扩大了奥氏体相区，使奥氏体中碳元素变得不饱和，避免了与铁素体晶界处Cr形成碳化物，进而提升了双相不锈钢的耐晶间腐蚀性。

3 结论

(1) 采用区熔增氮工艺制备了含氮双相不锈钢，当氮气压为0.6 MPa时，双相钢中的氮含量最高能达到0.19wt%；同时随着氮含量的增加，奥氏体体积分数增加，铁素体体积分数减小。

(2) 12Cr21Ni5TiN合金包晶转变的动力学模拟表明，氮元素降低了包晶转变速率。随着氮含量的增加，铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的比率下降，而液相(L)转变为奥氏体相(γ)的比率上升，但是液

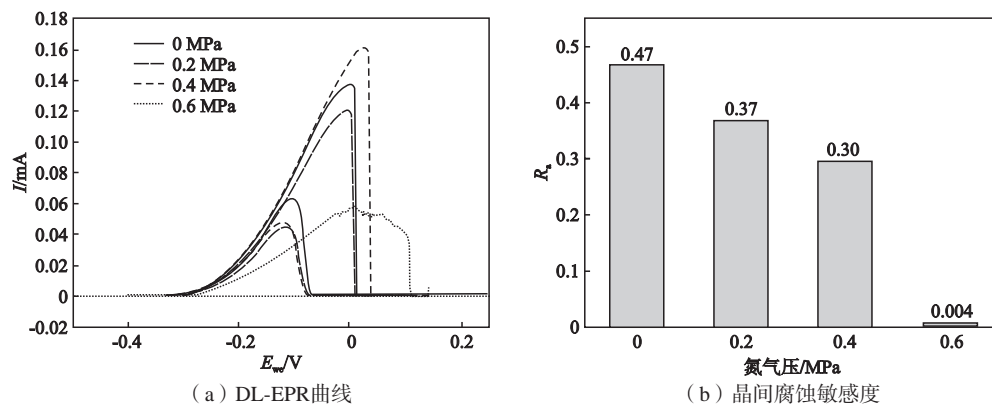


(a) 真应力-真应变曲线

(b) 真应力-真应变曲线双对数坐标系下Holloman关系式图

图8 氮气压对12Cr21Ni5TiN双相不锈钢力学性能的影响

Fig. 8 The effect of nitrogen pressure on mechanical properties of the 12Cr21Ni5TiN duplex stainless steel



(a) DL-EPR曲线

(b) 晶间腐蚀敏感度

图9 氮气压对含氮双相不锈钢的晶间腐蚀性能的影响

Fig. 9 Effect of nitrogen pressure on intergranular corrosion properties of the nitrogen-containing duplex stainless steels

相(L)和铁素体相(δ)转变为奥氏体相(γ)的总比率上升。

(3) 氮含量上升能有效提高含氮双相不锈钢的屈服强度、加工硬化效果及耐晶间腐蚀性能。

参考文献:

- [1] 邓亚辉, 杨银辉, 蒲超博, 等. Mn对23%Cr节Ni型双相不锈钢高温拉伸行为的影响[J]. 金属学报, 2020, 56(7): 23-33.
- [2] 苏煜森, 杨银辉, 曹建春, 等. 节Ni型2101双相不锈钢的高温热加工行为研究[J]. 金属学报, 2018, 54(4): 485-493.
- [3] 白于良, 杨银辉, 曹建春, 等. Mn对22%Cr双相不锈钢700℃时效 σ 相及韧性的影响[J]. 材料工程, 2017, 45(5): 71-79.
- [4] 邓亚辉, 杨银辉, 曹建春, 等. 23Cr-2.2Ni-6.3Mn-0.26N节Ni型双相不锈钢动态再结晶行为研究[J]. 金属学报, 2019, 55(4): 21-32.
- [5] 张峰, 李光强, 朱诚意. 高氮Fe-Cr-Mn-Ni系奥氏体不锈钢的加压感应熔炼[J]. 特殊钢, 2005, 26(5): 10-13.
- [6] 董廷亮, 李光强. 加压感应熔炼Fe-Cr-V系高氮钢及其铝脱氧[J]. 钢铁研究学报, 2008, 20(3): 9-12.
- [7] 王书桓, 吴彦辉, 赵定国. 凝固压力对高氮钢中氮宏观偏析的影响[J]. 铸造技术, 2013, 34(7): 848-850.
- [8] YANG S, LEE Z. A method for predicting nitrogen gas pores in nitrogen alloying stainless steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 417(1-2): 307-314.
- [9] RIDOLFI M R, TASSA O. Formation of nitrogen bubbles during the solidification of 16-18% Cr high nitrogen austenitic stainless steels[J]. Intermetallics, 2003, 11(11-12): 1335-1338.
- [10] SVYAZHIN A. Critical nitrogen concentration in high-nitrogen steels for the production of a dense ingot[J]. Metallurgist, 2015, 58(11): 959-966.
- [11] 李省霖, 金青林, 曹荣, 等. 氮气氛下的区域熔炼对304不锈钢显微组织的影响[J]. 铸造技术, 2019, 40(5): 441-444.
- [12] 曹荣, 金青林, 李省霖, 等. 糊状区保温对Cr18Mn18N奥氏体不锈钢析出行为的影响[J]. 铸造技术, 2019, 40(5): 445-448.
- [13] 张伟. 含氮低镍经济型双相不锈钢2101组织与性能的研究[D]. 上海交通大学, 2009.
- [14] GRIESSER S, BERNHARD C, DIPPENAAR R. Effect of nucleation undercooling on the kinetics and mechanism of the peritectic phase transition in steel[J]. Acta Materialia, 2014, 81: 111-120.
- [15] MOON S C, DIPPENAAR R, KIM S Y. The peritectic phase transition of steel during the initial stages of solidification in the mold[J]. Iron and Steel Technology, 2015, 12(10): 111-121.
- [16] 李钧. 新型资源节约型高Mn-N双相不锈钢的制备、结构及性能研究[D]. 上海大学, 2011.
- [17] 高智君. 2507双相不锈钢成形机理及变形行为研究[D]. 北京科技大学, 2021.
- [18] 罗先甫, 郭仲阳, 张恒坤, 等. 2205双相不锈钢晶间腐蚀试验的裂纹判定和影响因素分析[J]. 材料开发与应用, 2020, 35(6): 36-42.
- [19] 于晓飞. 304、316不锈钢晶间腐蚀的实验与理论研究[D]. 山东大学, 2010.
- [20] 钱炯. 奥氏体不锈钢晶间贫Cr富C区对其晶间腐蚀行为的影响机制研究[D]. 中国石油大学, 2017.

Effect of Nitrogen Pressure on the Peritectic Transformation and Properties of 12Cr21Ni5Ti Duplex Stainless Steel During Zone Melting

LIU Chen¹, LI Zai-jiu², JIN Qing-lin¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China; 2. College of Civil Aviation and Aviation, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract:

12Cr21Ni5Ti duplex stainless steel was prepared by high pressure zone melting nitriding process. The effect of nitrogen pressure on peritectic transformation and properties of the nitrogen-containing duplex stainless steel in high pressure zone nitriding process was studied. The results showed that with the increase of the nitrogen pressure, the nitrogen content in the sample increased from 0 to 0.19wt%, and the austenite volume fraction increased from 39.44% to 69.03%. During peritectic transformation, with the increase of the nitrogen content, the ratio of the liquid phase (L) to austenite phase (γ) increased, and the ratio of the ferrite phase (δ) to the austenite phase (γ) dropped. The mechanical properties and intergranular corrosion tests showed that the yield strength, work hardening index of the sample increased with the increase of the nitrogen pressure, which means that the nitrogen can effectively improve the compression properties of the sample. Moreover, the nitrogen also can effectively improve the intergranular corrosion resistance of the duplex stainless steel.

Key words:

zone melting; nitrogen-containing duplex stainless steel; peritectic transformation; compression property; corrosion performance