

Ti-Nb 微合金化对超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢组织和力学性能的影响

祝洋洋^{1,2}, 宁礼奎², 段超辉^{1,2}, 刘恩泽², 佟健², 谭政², 李海英², 赵磊³,
王增睿⁴, 郑志²

(1. 中国科学技术大学, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 辽宁石油化工大学, 辽宁 抚顺 113001)

(4. 沈阳铸造研究所有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

摘要: 通过光学显微镜 (OM)、场发射扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等研究了 Ti-Nb 微合金化对超纯 (C+N 含量=29 $\mu\text{g/g}$) 30% Cr 超级铁素体不锈钢组织和性能的影响。结果表明, Ti-Nb 微合金化可将该超纯材料基体中富 Cr 氧化物 (尺寸 2~6 μm) 转变为富 Ti-O-N 的复合包裹型脆性夹杂物 (尺寸 1~4 μm); 同时会在基体中形成纳米级 (Ti, Nb)(C, N) 析出相。铁素体晶粒长大倾向性较大是该超纯材料的组织演变特性, Ti-Nb 微合金化可减弱晶粒长大倾向性, 起到细化晶粒的作用; Ti-Nb 微合金化提高了材料的室温强度和硬度, 并导致材料室温延伸率对晶粒尺寸的敏感性有所增加。此外, Ti-Nb 微合金化对该超纯材料的冲击韧性具有“双重”作用, 一方面可通过细化晶粒改善材料韧性, 另一方面会产生脆性夹杂物恶化材料韧性, 尤其是低温韧性。

关键词: 超级铁素体不锈钢; Ti-Nb 微合金化; 显微组织; 夹杂物; 力学性能

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2022)05-1845-12

铁素体不锈钢作为节镍型不锈钢, 相比于奥氏体不锈钢, 具有优异的抗氯化物应力腐蚀开裂, 耐全面和局部腐蚀, 热膨胀系数小, 热导率高以及成本低廉等优良特性^[1], 节镍型铁素体不锈钢在特殊环境中替代部分奥氏体不锈钢已成为当前不锈钢产业的主要发展趋势。与传统铁素体不锈钢相比, 超级铁素体不锈钢 (含 26%~30% Cr) 属于高铬铁素体不锈钢体系, 较高的铬含量使得材料自身致钝性增强, 抗氯化物应力腐蚀开裂性能更加优异, 其点蚀当量 PRE 值通常在 35 以上^[2], 在氯碱工业、滨海电站、海水淡化、沿海建筑装饰和固体氧化物燃料电池等领域具有广泛的应用前景和巨大的商业价值^[3-5]。

超级铁素体不锈钢的成型性能差、室温缺口敏感性高、室温和低温脆性以及晶间腐蚀敏感性高^[6], 严重制约着它的进一步推广和应用。因此, 改善超级铁素体不锈钢的塑韧性是当前亟待解决的重要问题。研究表明, C、N 杂质元素的含量是造成铁素体不锈钢具有诸多缺点的主要原因^[7]。通常, 人们通过调控冶

炼工艺将 C、N 含量之和控制在较低水平来改善铁素体不锈钢的室温和低温韧性^[8]。此外, 通过添加 Ti 和 Nb 等微合金化元素可进一步改善传统铁素体不锈钢组织和机械性能。K. Kang 等^[9]研究表明, 添加 Ti 质量分数在 0.10%~0.20% 范围内时, UNSS44100 铁素体不锈钢铸态晶粒尺寸得到明显细化且机械性能优异, 满足熔模铸造产品的需求。颜海涛等^[10]研究发现, 随着 Nb 含量的增加, 0Cr11 铁素体不锈钢的平均晶粒尺寸不断减小, Nb 元素具有细化晶粒的作用。Yating Shan 等^[11]和 Lixin Wang 等^[12]研究发现, Ti 和 Nb 元素复合添加具有提高等轴晶的比例、改善成型性能和表面质量等优点。然而, 有关 Ti-Nb 微合金化对超纯 (C+N 含量=29 $\mu\text{g/g}$) 30% Cr 超级铁素体不锈钢组织和性能的研究鲜有报道。此外, 热处理是不锈钢生产中必不可少的工序, 合理的热处理制度不仅可对材料的显微组织和力学性能进行调控和改善, 还可以有效避免脆性有害相的析出^[13,14]。

鉴于此, 本实验研究了 Ti-Nb 微合金化对超纯

收稿日期: 2021-06-17

基金项目: 辽宁省科技攻关计划课题 (2019JH2/10100009)

作者简介: 祝洋洋, 男, 1993 年生, 博士, 中国科学技术大学 (中国科学院金属研究所), 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971729, E-mail: yyzhu17s@imr.ac.cn

30% Cr 超级铁素体不锈钢组织、夹杂物和力学性能的影响，研究结果可为该类超级铁素体不锈钢成分设计以及退火工艺的制定提供重要的理论指导。

1 实验

试验所用材料为超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢，其化学成分如表 1 所示。运用独创的超纯冶炼技术，将原材料在 VIM-F25 型真空感应炉中进行冶炼，而后浇铸成锭。将铸锭锻造成 20 mm 厚板坯，板坯经 5 道次热轧成 4 mm 厚的板材，开轧温度约 1100 °C，终轧温度约为 850 °C。

利用线切割将热轧板切成规格为 10 mm×8 mm×4 mm（长×宽×高）的试样，随后在箱式电阻炉中进行退火处理，热处理制度如图 1a 所示，退火温度在 950~1000 °C 的区间内，以 25 °C 为间隔，保温时间依次为 5, 10, 15 和 20 min。将退火态试样快速放入水中，冷却至室温。退火态试样的显微组织观察面为横截面（TD），经粗磨、细磨后进行机械抛光，利用 10% 的

草酸溶液（10 g H₂C₂O₄+90 mL H₂O）对抛光面进行电解刻蚀，电压为 3.5 V。

采用 Zeiss Observer. Z1m 型蔡司金相显微镜(OM)对退火态试样的显微组织进行观察并用截线法统计其晶粒尺寸，针对每个试样统计 5 个视场并求平均值。利用 FEI Apreo 型场发射扫描电镜和能谱(SEM+EDS)以及 FEI Talos 200F 透射电镜(TEM)对基体中存在夹杂物和析出相进行形貌观察和成分分析，并采用 Image-Pro Plus 6.0 软件对夹杂物含量及其尺寸进行统计。在 LM247AT 型显微维氏硬度计上进行硬度测量，载荷为 0.5 kg，保载时间为 13 s，每个样品上随机打 5 个点然后取其平均值为测试值。如图 1b、1c 所示，拉伸试样和冲击试样在热轧板中均沿垂直于轧制方向（RD）进行取样，在 SANS-ZBC452-C 型冲击试验机上通过夏比 U 口检验方法测试了退火态试样在不同试验温度下的冲击吸收功，每组 3 个平行试样。根据 GB/T228.1-2010《金属材料拉伸试验第 1 部分：室温试验方法》标准在 INSTRON5582 电子万能试验机上

表 1 试验材料的化学成分

Table1 Chemical composition of tested materials (ω/%)

Specimens	Cr	Mo	Ti	Nb	C	N	S	P	Fe
No.1	30	2	-	-	0.0022	0.0007	0.0024	0.006	Bal.
No.2	30	2	0.05	0.05	0.0021	0.0008	0.0021	0.006	Bal.

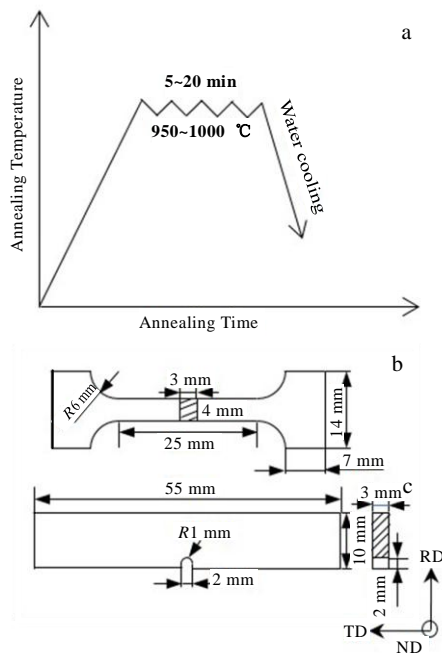


图 1 退火处理工艺曲线、拉伸及冲击试样尺寸

Fig.1 Heat treatment processes (a) and dimensions of tensile (b) and impact (c) specimens

对不同退火态试样进行室温拉伸试验，应变速率为 0.3 mm/min，每组 3 个平行试样，取其平均值为测试结果。并利用 FEI Inspect F50 型场发射扫描电镜对拉伸和冲击断口形貌进行观察和分析。

2 实验结果

2.1 显微组织

图 2 为 No.1 和 No.2 热轧态试样的金相显微组织，由图可知，No.1 和 No.2 热轧态试样的显微组织均呈条带状，且存在少量的再结晶组织，No.1 试样中再结晶组织的数量高于 No.2 试样。图 3 和图 4 分别为 No.1 和 No.2 试样在 950, 975 和 1000 °C 退火温度下保温 5, 10, 15 和 20 min 后的金相显微组织照片。从图中可以看出，2 种试样经 950 °C 保温 5 min 后，显微组织由再结晶晶粒组成，但是晶粒大小不均匀，属混晶组织。随着退火温度的升高和保温时间的延长，2 种材料的显微组织逐渐均匀。

图 5a 和 5b 分别为 No.1 和 No.2 试样经不同退火温度和保温时间处理后的平均晶粒尺寸统计。结合图 3、4 和 5 可以看出，试样的平均晶粒尺寸均随退火温度的升高和保温时间的增加而逐渐增大。当退火温度

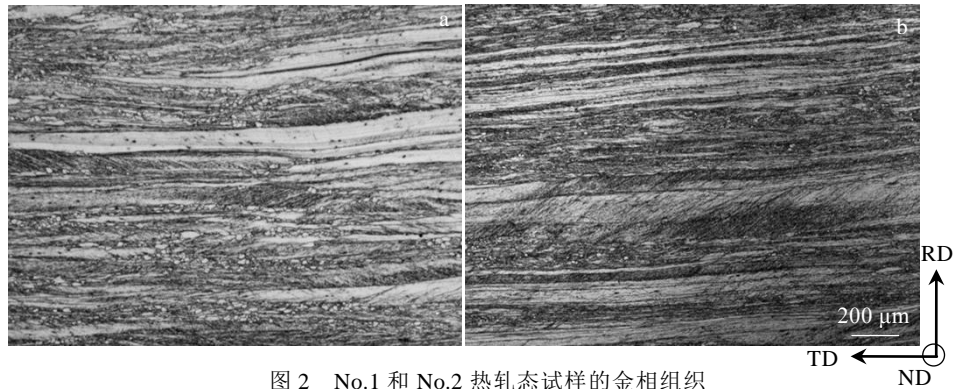


图 2 No.1 和 No.2 热轧态试样的金相组织

Fig.2 OM microstructures of hot rolled specimens: (a) No.1 and (b) No.2

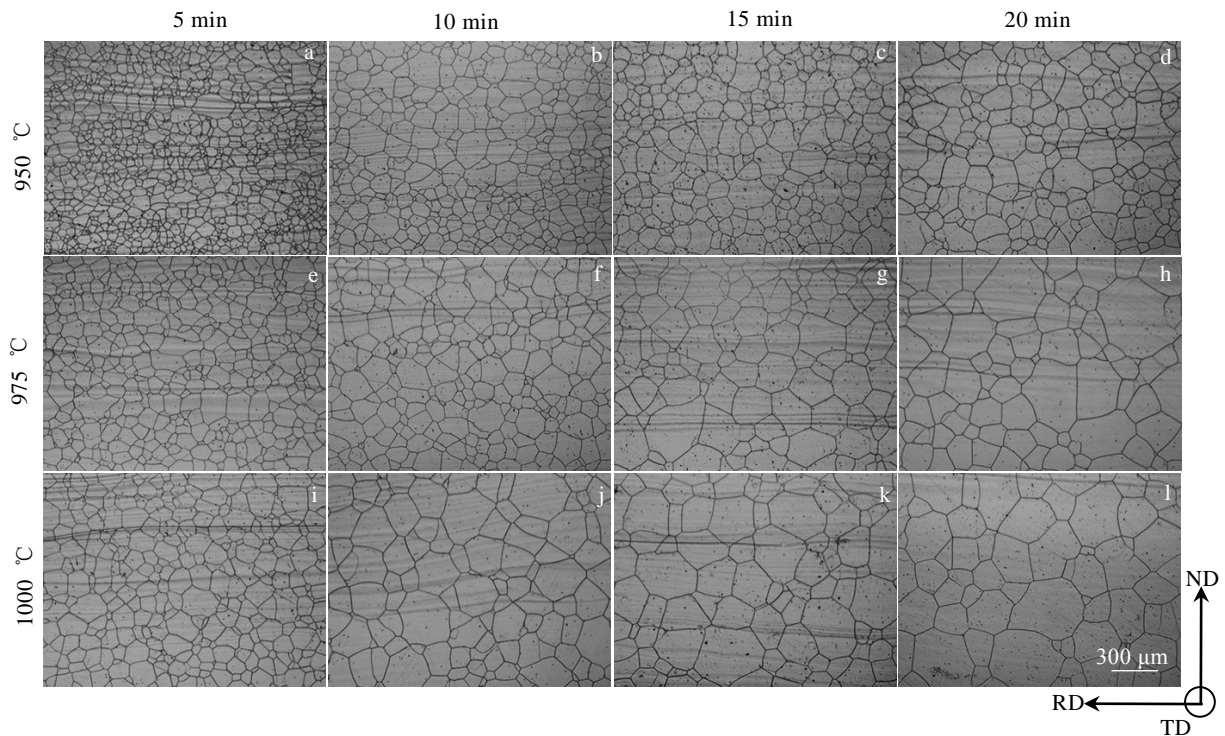


图 3 No.1 试样经不同退火温度和时间处理后的金相组织

Fig.3 OM microstructures of No.1 specimen after annealing treatment at different temperatures for different time

为 1000 °C 时, No.1 和 No.2 试样经保温 5 min 后, 其平均晶粒尺寸分别约为 94.90 μm 和 58.99 μm。随着保温时间增至 20 min, No.1 和 No.2 试样的平均晶粒尺寸分别约为 219.7 μm 和 115.4 μm, No.1 试样的晶粒生长平均速度约为 No.2 试样的 2 倍之多, 在其它退火条件下也存在相似的规律。可见, Ti-Nb 微合金化明显减弱了超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢的晶粒长大倾向, 起到细化晶粒的作用。

2.2 典型夹杂物

图 6a 和图 6b 分别为 No.1 和 No.2 试样基体中夹杂物分布的扫描电镜照片。通过大量的统计, No.1 和 No.2 试样基体中夹杂物的平均含量分别约为 0.34% 和

0.24%。此外, 在 No.1 和 No.2 试样中夹杂物的尺寸分别为 2~6 μm 和 1~4 μm。结合图 3 和图 4 中的金相显微组织照片, 这些夹杂物大多分布于晶粒内部, 少量分布于晶界处。可见, Ti-Nb 微合金化不仅使得该超纯材料基体中夹杂物的平均含量下降, 而且减小了夹杂物的尺寸。

利用能谱 (EDS) 对试样基体中的典型夹杂物的成分进行分析。图 7a 为 No.1 试样基体中典型夹杂物的形貌和成分特征, 可知, 该夹杂物尺寸约为 4 μm, 呈椭圆形。通过对该夹杂物进行 EDS 面扫 (见图 7c) 分析 Fe、Cr、Mo、C、N 和 O 等元素的分布可知, 该夹杂物明显富集 Cr 和 O 元素, 可以判定该夹杂物为

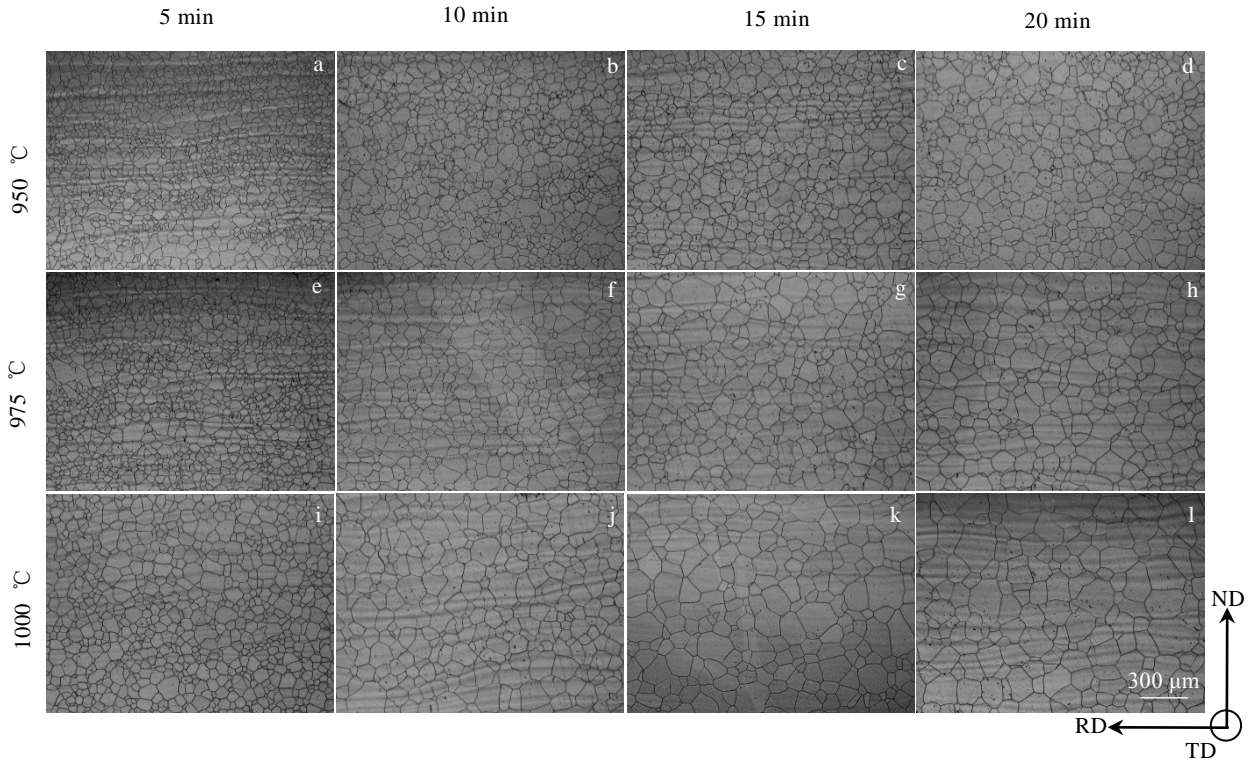


图 4 No.2 试样经不同退火温度和时间处理后的金相组织

Fig.4 OM microstructures of No.2 specimen after annealing treatment at different temperatures for different time

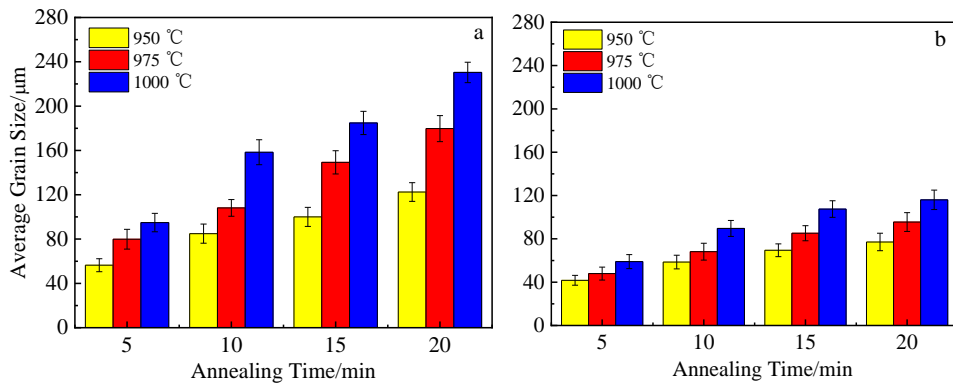


图 5 退火处理后试样的平均晶粒尺寸

Fig.5 Average grain size of specimens annealed at different temperature for different time: (a) No.1 and (b) No.2

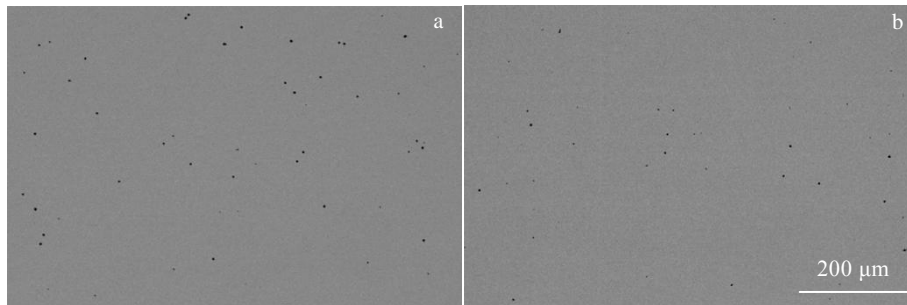


图 6 试样中典型夹杂物分布

Fig.6 Typical inclusions distribution in specimens: (a) No.1 and (b) No.2

富 Cr 氧化物。图 7b 为 No.2 试样基体中典型夹杂物的形貌和成分特征,此类夹杂物的整体外观近似呈方形,尺寸约为 3 μm 。从夹杂物在背散射模式下的图像衬度来看,其心部和边缘位置化学成分分布不均,进一步结合 EDS 面扫结果可知,Ti 元素均匀分布在夹杂物中,和其周围富含 Fe、Cr 和 Mo 的基体存在明显区别,并且 O 元素明显集中分布在夹杂物的内部,N 元素则明显集中在夹杂物边缘分布,并没有发现该类夹杂物明显富集 C 和 Nb 元素(见图 7d),故该夹杂物为富 Ti、O 和 N 元素的复合包裹型夹杂物。综上所述,Ti-Nb 微合金化使得夹杂物由富铬氧化物转变成 Ti-O-N 复合包裹型夹杂物,并减少了基体中夹杂物的含量,降低了其尺寸。

2.3 机械性能

2.3.1 室温拉伸性能

试样经 975 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5, 10, 15, 20 min 后的室温拉伸性能数据如表 2 所示。由表可知,当保温时间为 5 min 时,No.1 和 No.2 试样的屈服强度分别为 370 和 412 MPa,相应的抗拉强度分别为 501 和 540 MPa,可见,Ti-Nb 微合金化使该超纯材料的屈服强度和抗拉强度分别提高了约 11.4% 和 7.8%,并且 No.2 试样的硬度略高于 No.1 试样,在其他退火条件下也存在类似现象。此外,在 975 $^{\circ}\text{C}$ 条件下,随保温时间的增加,No.1 试样的室温延伸率没有明显变化,然而 No.2 试样的室温延伸率却呈现先增大后减小的规律,No.1 和 No.2 试样分别在保温 5 和 10 min 退火条件下获得最佳室温延伸率(34.0% 和 35.0%)。综合上述结果,Ti-Nb 微合金化不仅提高了试样的室温屈服和抗拉强度,而且还略微提高了试样的显微维氏硬度值。

经 975 $^{\circ}\text{C}$ 不同退火时间处理后试样的室温拉伸断口形貌如图 8 所示。从图中可知,在室温拉伸变形条件下,试样的断口均由密集的等轴韧窝组成,且韧窝较深,为典型的微孔聚集型断裂。结合表 2 中力学性能数据,可以判定,无论是否进行 Ti-Nb 微合金化,该超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢在室温条件下具有优异的综合力学性能,不存在室温脆性。

2.3.2 冲击性能

为了进一步研究 Ti-Nb 微合金化对超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢韧性的影响,将退火态试样在不同试验温度下进行了冲击试验。为避免因再结晶不完全、晶粒异常长大或晶粒尺寸过于粗大等因素对冲击试验结果带来的影响,对经 975 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 min 退火处理的 No.1 试样(见图 3e)和 1000 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 min 退火处理的 No.2 试样(见图 4i)在不同试验温度下进行了冲击试验,相应的冲击吸收功随试验温度的变化曲线如图 9 所示。从图中可

知,当冲击试验温度处在 -40~20 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, No.2 试样的冲击吸收功明显高于 No.1 试样的冲击吸收功。当冲击试验温度下降至 -60 $^{\circ}\text{C}$ 时, No.2 试样的冲击吸收功约为 31.23 J,此时 No.1 试样的冲击吸收功约为 48.01 J,后者约是前者的 1.5 倍。当冲击试验温度降至 -80 $^{\circ}\text{C}$ 和 -100 $^{\circ}\text{C}$ 时, No.2 试样的冲击吸收功均低于冲击试验机检测值,而 No.1 试样的冲击吸收功依然维持在较高水平。No.1 和 No.2 试样分别经 975 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 min 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ \times 5 min 退火处理后在不同试验温度下的冲击断口形貌如图 10 所示,由图 10a~10d 可知,在 -100~20 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, No.1 试样的冲击断口形貌均由韧窝组成,断裂方式均为微孔聚集型断裂;在 -40~20 $^{\circ}\text{C}$ 范围内, No.2 试样的冲击断口形貌均由韧窝组成(见图 10e 和图 10f),断裂方式同 No.1 试样保持一致。而当冲击试验温度为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 时, No.2 试样的断口由韧窝和解理台阶组成,呈现混合断裂的方式,即微孔聚集型断裂和穿晶解理型断裂共存(见图 10g)。如图 10h 所示,当冲击试验温度为 -100 $^{\circ}\text{C}$ 时, No.2 试样的断口完全由解理台阶和河流花样组成,呈现明显的穿晶解理型断裂。可见,随试验温度的下降, No.2 试样冲击断口的撕裂脊高度逐渐减小,断裂方式由微孔聚集型断裂逐渐过渡到穿晶解理型断裂。

结合图 9 和图 10 的试验结果可得,经 975 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min 后, No.1 试样的韧脆转变温度低于 -100 $^{\circ}\text{C}$;经 1000 $^{\circ}\text{C}$ 保温 5 min 后, No.2 试样的韧脆转变温度约为 -60 $^{\circ}\text{C}$ 。可知,Ti-Nb 微合金化提高了超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢的韧脆转变温度(DBTT),恶化了该材料的低温韧性。

3 分析与讨论

3.1 Ti-Nb 微合金化对显微组织的影响

如图 2 所示, No.1 和 No.2 热轧态试样的显微组织均呈条带状,经退火处理后, No.1 和 No.2 试样的原始条带状晶粒均被细小的再结晶晶粒所取代,且金相显微组织均由单一铁素体组成(见图 3 和图 4),这是由基体中含有较高的 Cr 含量(30%)和极低的杂质元素含量(C+N 含量=29 $\mu\text{g}/\text{g}$)所决定的(见表 1)。值得注意的是,超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢在退火过程中晶粒长大倾向性较为明显(见图 5a)。这是因为该超纯材料基体中含有极低的 C、N 杂质元素,导致依靠杂质元素钉扎晶界以及通过形成碳、氮化物阻碍晶界迁移的作用大大减弱。可见,晶粒长大倾向性明显是超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢的组织演变特性。Ti-Nb 微合金化后,铁素体晶粒长大倾向明显减弱,如图 5b 所示。针对此现象,采用透射电镜对

Ti-Nb 微合金化能够细化晶粒的原因进行了深入探究。

如图 11a 所示, No.1 试样的基体中在晶界以及晶粒内部均无细小弥散的析出相存在。值得注意的是, 经 Ti-Nb 微合金化后, No.2 试样基体中存在许多细小弥散的白色纳米级析出相颗粒, 主要分布在晶界附近和晶内 (见图 11b)。通过对 No.2 试样基体中白色析

出相采集 TEM 衍射斑点并进行标定 (见图 11c 和图 11d), 该相晶体结构类型为面心立方结构, 进一步结合 TEM 附带 EDS 面扫分析, 可确定该析出相为 (Ti, Nb)(C, N), 尺寸为 200~300 nm。这是因为 Ti 和 Nb 元素与基体中 C、N 杂质元素的亲和力较强, Ti 和 Nb 的碳、氮化物具有相同的晶体结构, 彼此可无限

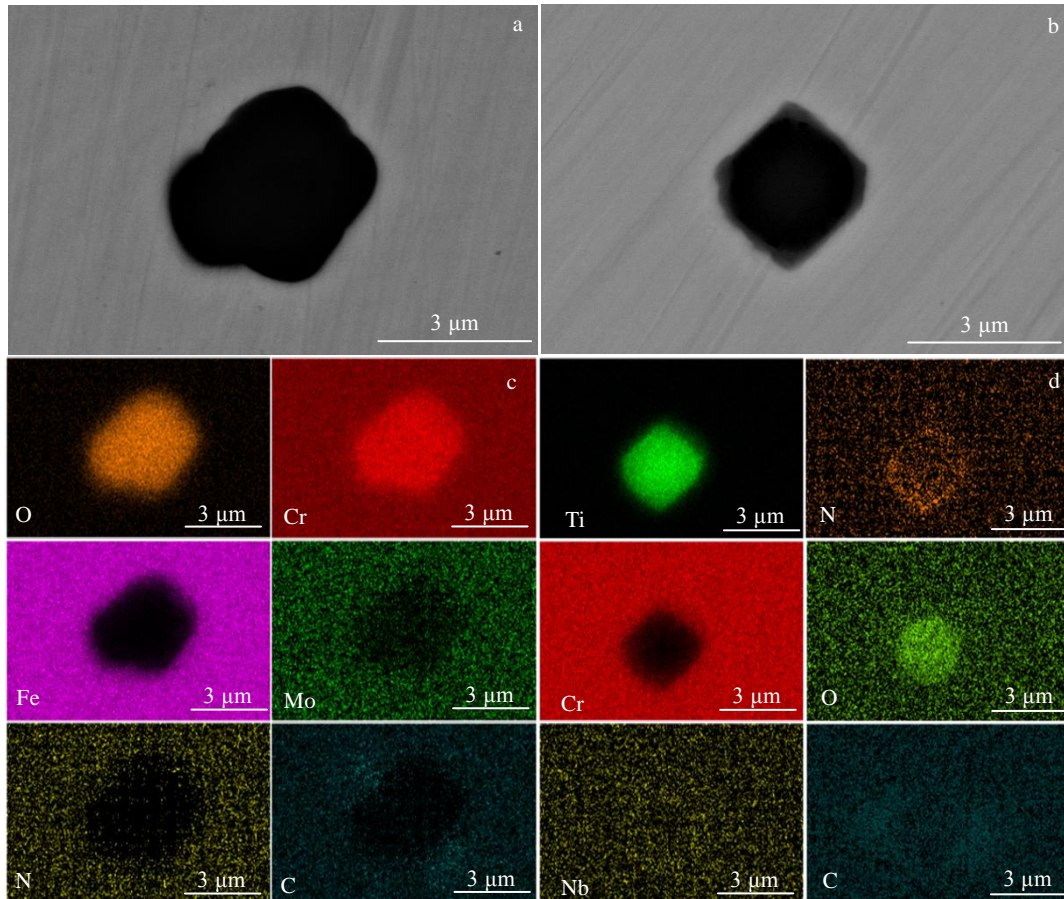


图 7 试样中典型夹杂物形貌和 EDS 分析

Fig.7 Morphologies and EDS analysis of typical inclusions in specimens: (a, c) No.1 and (b, d) No.2

表 2 经 975 °C 不同退火时间处理后试样的室温机械性能

Table 2 Mechanical properties of specimens at room temperature after annealing at 975 °C for different time

Specimens	Annealing time/min	YS/MPa	UTS/MPa	EL/%	Hardness, HV/MPa
No.1	5	370	501	34.0	1715
	10	361	496	32.0	1707
	15	360	493	33.5	1703
	20	362	491	32.0	1715
No.2	5	412	540	33.5	1784
	10	393	537	35.0	1760
	15	395	538	32.0	1779
	20	394	534	28.5	1746

固溶, 从而会在试样基体中形成纳米级(Ti, Nb)(C, N)复合型析出相^[15-17]。当晶界在迁移和合并的过程中会遇到这些纳米级析出相颗粒, 晶界运动会受到阻碍, 从而抑制铁素体晶粒长大的倾向性, 达到细化晶粒的目的。此外, 据有关研究表明, Nb 元素会倾向于以固溶的形式偏聚于晶界、亚晶界和自由表面等^[18], 对晶界运动起到拖拽作用, 同样能够起到细化晶粒的效果。

3.2 Ti-Nb 微合金化对机械性能的影响

3.2.1 室温拉伸性能

对于多晶金属材料而言, 晶粒尺寸和析出相等

对材料性能起着尤为关键的作用^[19-22]。由上述 Ti-Nb 微合金化对该超纯材料的显微组织和夹杂物影响来看, Ti-Nb 微合金化通过在晶界附近和晶粒内部形成纳米级(Ti, Nb)(C, N)析出相颗粒以及 Nb 元素倾向于以固溶形式偏聚在晶界, 使得铁素体晶粒得到明显细化。由位错理论可知, 多晶体的屈服强度 σ_s 与平均晶粒尺寸 d 之间的关系可用 Hall-Petch 公式来表示:

$$\sigma_s = \sigma_0 + kd^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

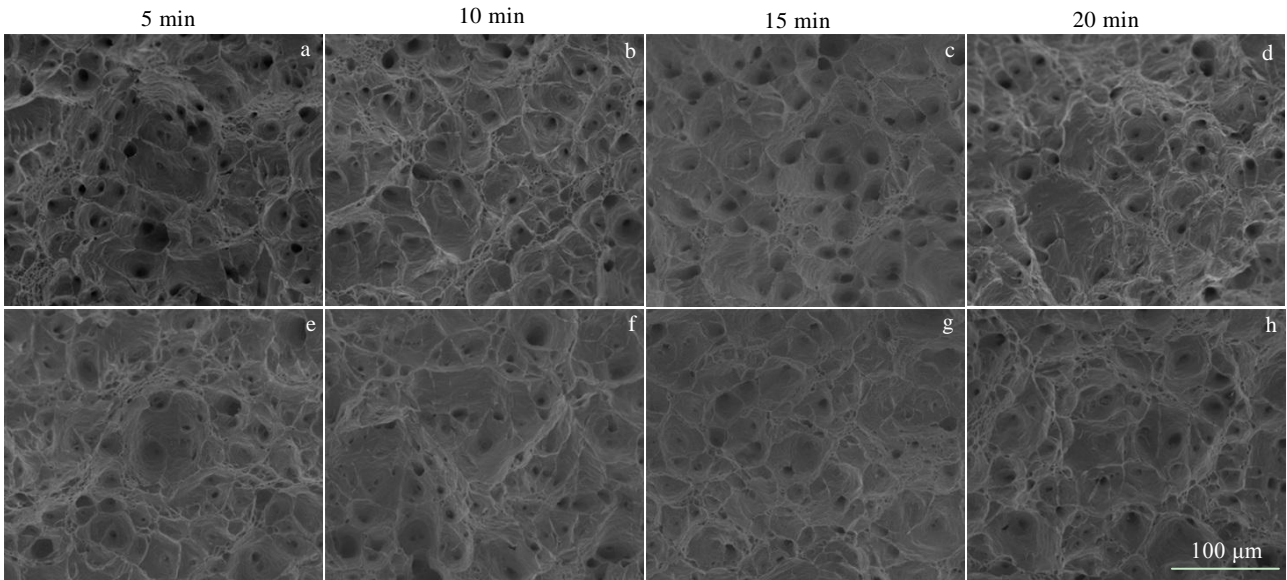


图 8 退火态试样的室温拉伸断口形貌

Fig.8 Room temperature tensile fracture of specimens annealed at 975 °C for different time: (a~d) No.1 and (e~f) No.2

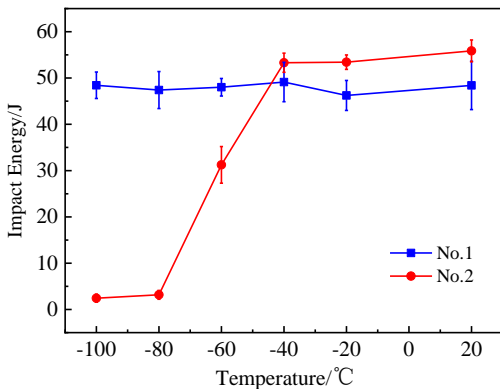


图 9 在不同试验温度下退火态试样的冲击吸收功

Fig.9 Variation of impact energy with experiment temperatures of annealed specimens

式中, σ_0 反映晶内对变形的阻力, 大体相当于单晶体的屈服强度; k 为表征晶界对强度影响程度的常数, 晶界对变形的影响系数, 与晶界结构有关。

晶界在变形过程中具有阻碍位错运动和裂纹扩展的能力, 随着晶粒的细化, 单位体积所包含的晶界总数量增加, 从而可提高材料的强度。此外, 经 Ti-Nb 微合金化的 No.2 试样基体中夹杂物和析出相主要以富 Ti 的氧、氮化物和碳、氮化物为主, 只有少量 Nb 元素固溶于纳米级(Ti, Nb)(C, N)碳、氮化物中, 大部分 Nb 元素并没有析出而是固溶在基体中起到强化作用^[16]。另外纳米级(Ti, Nb)(C, N)析出相可阻碍位错运动(见图 11c), 可对材料起到弥散强化的作用。综合以上分析, Ti-Nb 微合金化可以提高超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢的室温强度和硬度(见表 2)。

如图 3e~3h 所示, No.1 试样经 975 °C × 5 min 退火处理后, 显微组织由大小均匀的等轴晶组成, 随着

保温时间的延长，晶粒尺寸逐渐增大，室温延伸率并没有明显变化（见表 2），可见该超纯材料的室温延伸率对晶粒尺寸敏感性不高。No.2 试样经 975 °C×5 min 退火处理后，其显微组织中存在异常长大的晶粒，组织不均匀（见图 4e），在室温拉伸变形过程中协调变形能力相对较差，当保温时间延长至 10 min 时，其组织中晶粒尺寸均匀（见图 4f），协调变形能力较好，因此室温延伸率相对较高。随着保温时间的进一步延长，晶粒尺寸增加，室温延伸率呈下降趋势。综上所述可知，No.2 试样的室温延伸率对晶粒尺寸的敏感性高于 No.1 试样。

除晶粒尺寸外，基体中的夹杂物对材料室温延伸率也有很大影响。如图 7 所示，Ti-Nb 微合金化使得夹杂物由富铬氧化物转变成 Ti-O-N 复合包裹型夹杂物。在冶炼过程中，通过向钢液中加入 Ti 和 Nb 微合金化元素，由于 Ti 与 O 的亲合力要大于 Cr 与 O 的亲

和力，首先在钢液中会形成 Ti 的氧化物^[8, 16]。据有关研究表明，Ti 的氧化物与其氮化物之间存在近似的晶格匹配关系^[15]，因此 Ti 的氧化物与氮化物共同存在形成 Ti-O-N 复合包裹型夹杂物。

图 12 为材料室温拉伸断口和-100 °C 冲击断口形貌及能谱分析。如图 12a 所示，No.1 试样室温拉伸断口的韧窝底存在完整的夹杂物，结合 EDS 结果分析（见图 12c），该夹杂物为富 Cr 氧化物。然而，No.2 试样室温拉伸断口的韧窝底存在破碎的夹杂物颗粒，如图 12d 所示。经 EDS 分析（见图 12f）可知，该破碎夹杂物为富 Ti 的氧化物。可见 Ti-O-N 复合包裹型析出相在外力作用下很容易发生破碎，此类脆性夹杂物在变形过程中和基体变形不一致，可造成裂纹萌生，危害材料韧性^[23]。综合以上分析，在室温拉伸变形过程中，Ti-Nb 微合金化可导致基体中产生脆性夹杂物，从而提高了材料室温延伸率对晶粒尺寸的敏感性。

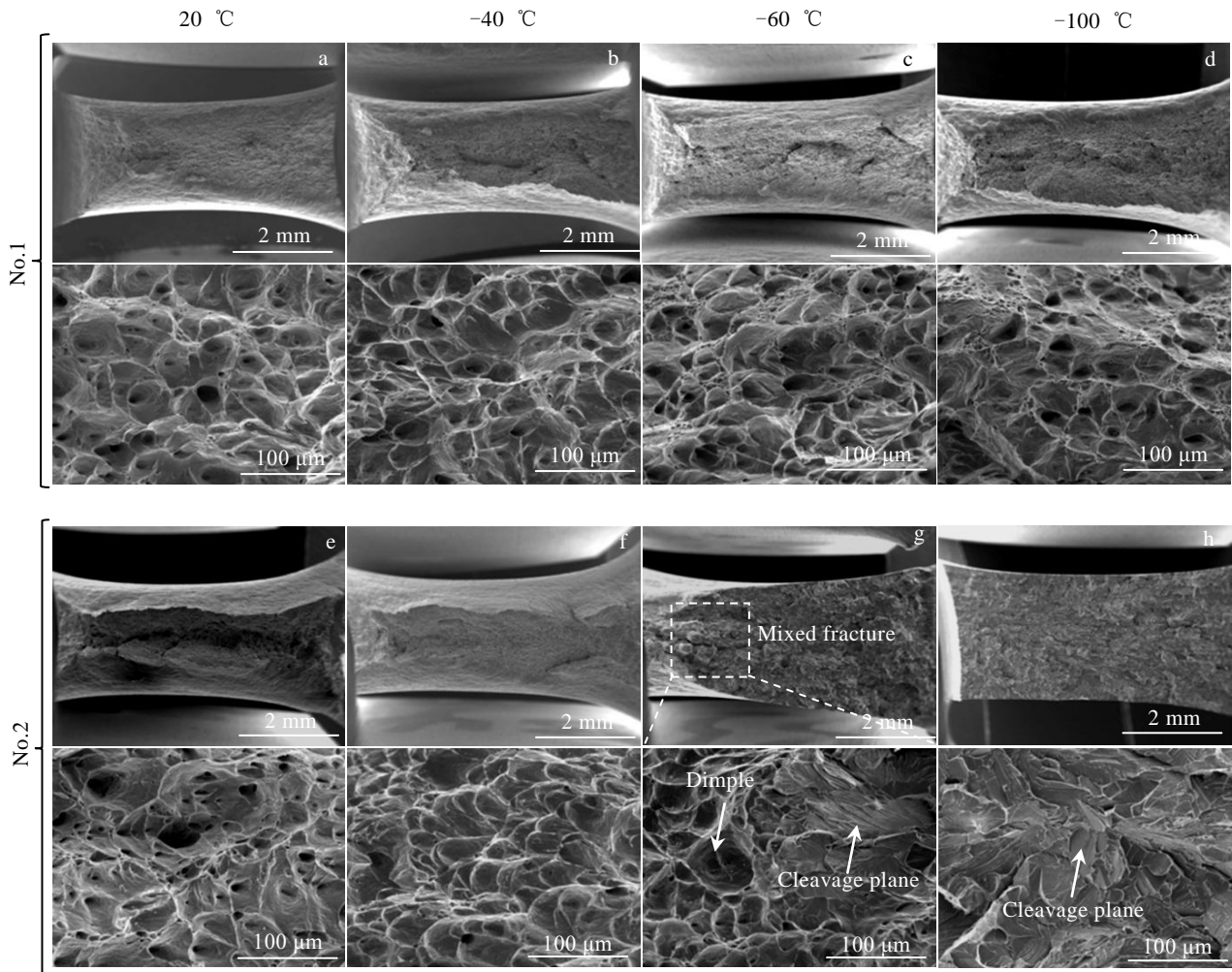


图 10 退火态试样在不同试验温度下的冲击断口形貌

Fig.10 Impact fracture surfaces of annealed specimens at different experiment temperatures

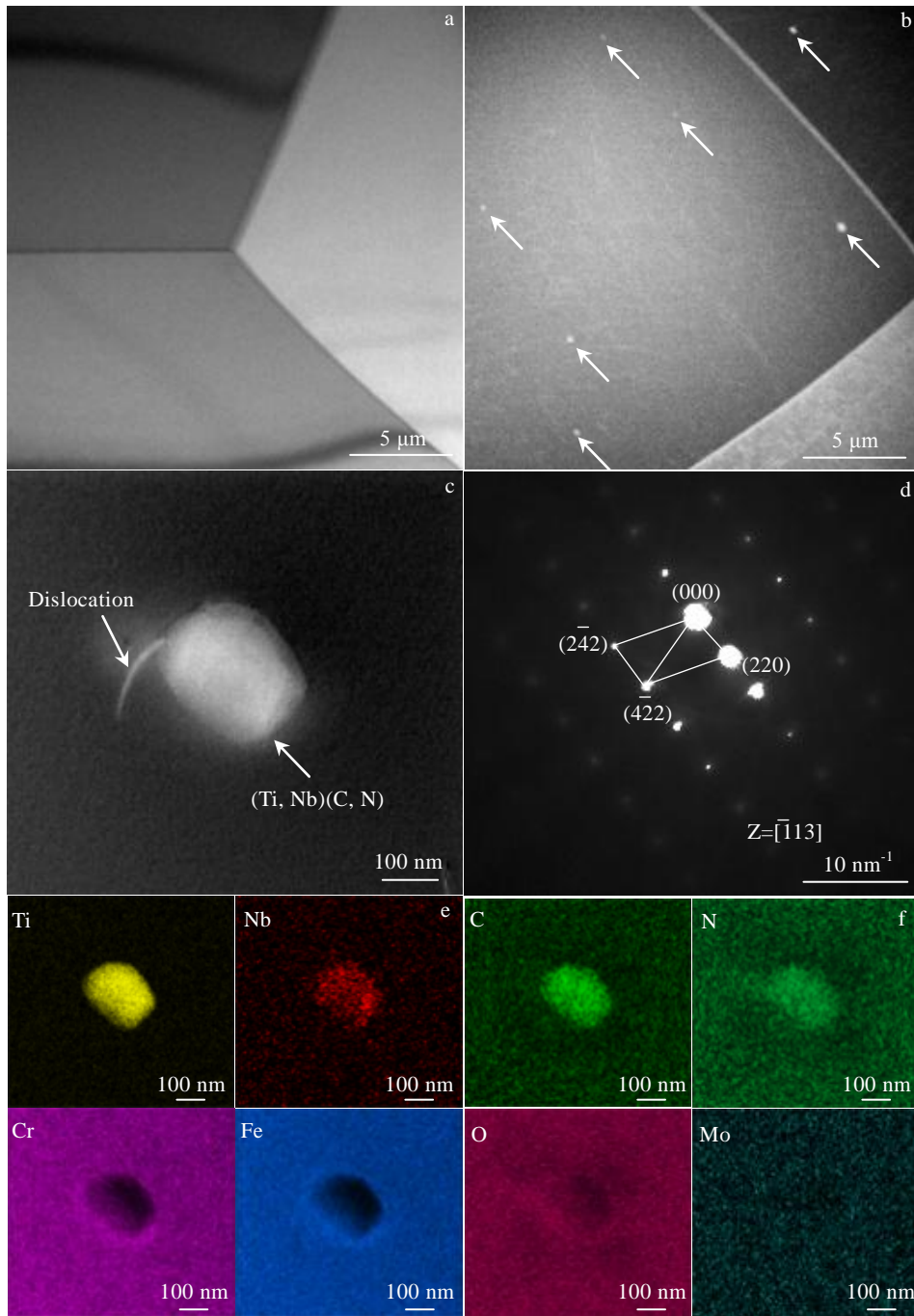


图 11 退火态试样中析出相的 TEM 照片及 EDS 分析

Fig.11 TEM images and EDS analysis of precipitation in specimens annealed at 975 °C for 5 min: (a) No.1 and (b-f) No.2

3.2.2 冲击性能

如图 5 所示, No.1 试样经 975 °C ×5 min 退火处理后, 其平均晶粒尺寸约为 79.86 μm, No.2 试样经 1000 °C ×5 min 退火处理后, 其平均晶粒尺寸约为 58.99 μm。No.2 试样中单位体积的晶界总数量大于 No.1 试样, 所以冲击试验温度处在 -40~20 °C 范围内, No.2 试样的冲击吸收功相对较高 (见图 9)。可

见, 在该温度范围内, 细化晶粒对材料韧性的改善起主要作用。

随着冲击试验温度的降低, No.1 试样即使在 -100 °C 依然保持较高的冲击吸收功, 其相应的冲击断口形貌由韧窝组成, 富 Cr 氧化物完整存在韧窝中, 如图 12b 所示。但是在 -100~-40 °C 温度范围内, No.2 试样的冲击吸收功却随试验温度的下降不断减小。这

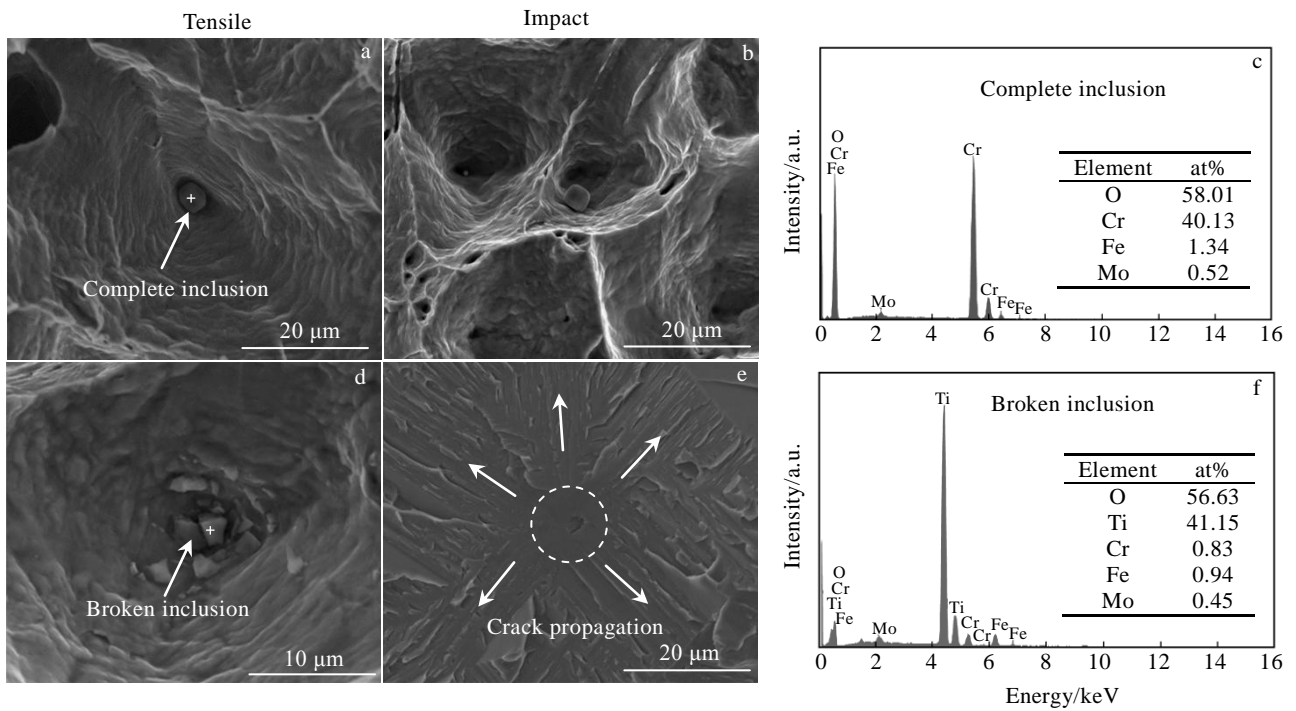


图 12 材料室温拉伸断口和-100 °C 冲击断口形貌及能谱分析

Fig.12 Tensile fracture surfaces at room temperature, impact fracture surfaces at -100 °C and EDS analysis: (a~c) No.1 and (d~f) No.2

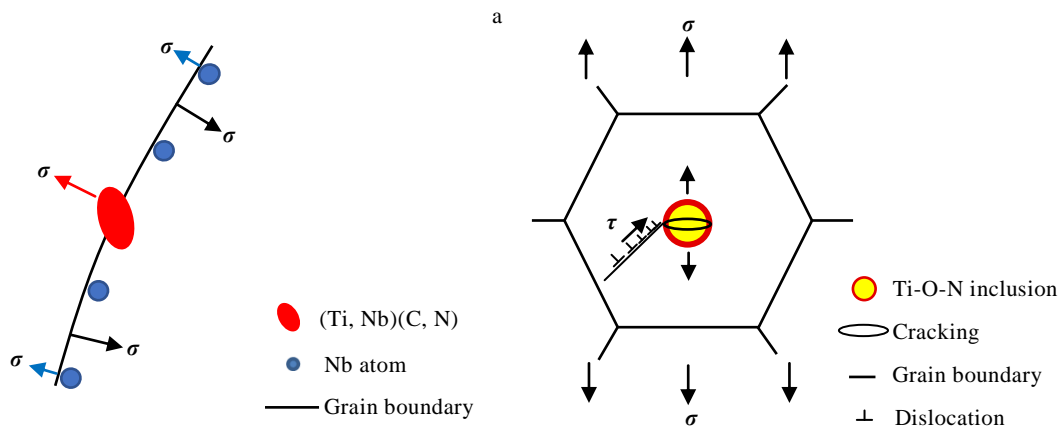


图 13 Ti-Nb 微合金化对该超纯材料冲击韧性的“双重”作用

Fig.13 Schematic of the double effect of Ti-Nb microalloying on the impact toughness for the ultra-pure material: (a) precipitation and Nb atoms hindering the migration of grain boundary and (b) brittle inclusion acting as the crack initiation site

是因为随着试验温度的下降，位错开动和滑移的阻力会进一步增大，加之 No.2 试样基体中存在 Ti-O-N 脆性夹杂物，由于脆性夹杂物和基体变形不同步，在外力作用下很容易在夹杂物内部和其与基体的界面处产生微裂纹^[24, 25]，进而导致裂纹向四周扩展（见图 12e）。此外，由于试样中 C、N 杂质元素含量极低，导致偏聚在晶界处的杂质元素较少，晶界具有较好韧性。相比于晶界，晶内更容易成为裂纹萌生和扩展的区域，从而引发穿晶解理型断裂。因此，在-100~-40 °C 温

度范围内，No.2 试样基体中 Ti-O-N 脆性夹杂物的存在对材料韧性的恶化起主要作用。

综合以上分析，基体中晶粒尺寸以及夹杂物和析出相的类型、尺寸和数量对该超纯材料（C+N 含量=29 $\mu\text{g/g}$ ）的机械性能起着尤为关键的作用。同时，Ti-Nb 微合金化对该超纯材料的冲击韧性而言，具有“双重”作用，如图 13 所示。一方面 Ti-Nb 微合金化会导致在基体中形成纳米级(Ti, Nb)(C, N)析出相以及通过 Nb 以固溶的形式偏聚在晶界来阻碍晶界运动（见图

13a), 从而达到细化晶粒的作用, 改善冲击性能。另一方面, Ti-Nb 微合金化会导致基体中形成微米级 Ti-O-N 脆性夹杂物, 此类脆性夹杂物在外力作用下首先会在其内部形成微裂纹, 然后微裂纹穿过夹杂物与基体的界面向基体进行扩展并形成晶粒尺寸级别的裂纹, 而后裂纹穿过晶界向相邻晶粒内部进行扩展, 最终导致该超纯材料在低温环境下发生脆性断裂(见图 13b)。因此针对该超纯 30% Cr 超级铁素体不锈钢, Ti 元素不适合作为微合金化元素, 可考虑通过 Nb 元素对材料进行微合金化, 在不引入脆性夹杂物的同时又可达到细化晶粒改善韧性的效果。因此, 有必要对 Nb 微合金化元素的含量与 C、N 杂质元素的交互作用进行更加深入细致的研究。

4 结 论

1) 晶粒长大倾向性较大是超纯 30%Cr 超级铁素体不锈钢显微组织演变的特性, 晶粒尺寸随退火温度的升高和保温时间的延长明显增大。

2) Ti-Nb 微合金化使得该超纯材料基体中富 Cr 氧化物转变为 Ti-O-N 复合包裹型夹杂物, 并减少了夹杂物的含量, 降低了其尺寸。

3) Ti-Nb 微合金化能够促进纳米级(Ti, Nb)(C, N)析出相在基体中形成, 对晶界运动起阻碍作用, 可明显减弱晶粒长大倾向性, 细化该超纯材料的显微组织。

4) Ti-Nb 微合金化不仅提高了该超纯材料的室温屈服和抗拉强度以及硬度, 还提高了该材料的室温延伸率对晶粒尺寸的敏感性。

5) Ti-Nb 微合金化对该超纯材料的冲击韧性具有“双重”作用, 一方面具有细化晶粒的作用, 改善材料韧性, 另一方面会导致材料基体中形成脆性夹杂物, 恶化材料的韧性, 尤其是低温韧性。

参考文献 References

- [1] Ma Li, Hu Shengsun, Shen Junqi *et al. Materials Letters*[J], 2016, 184: 204
- [2] Dowling N J E, Kim H, Kim J N *et al. Corrosion Science*[J], 1999, 55: 743
- [3] Lu Shiyong(陆世英). *Super Stainless Steel and High Nickel Corrosion Resistant Alloy*(超级不锈钢和高镍耐蚀合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 3
- [4] Yan Haitao, Bi Hongyun, Li Xin *et al. Materials Characterization*[J], 2008, 59(12): 1741
- [5] Wu Xiaofang(吴小芳), Zhang Wenqiang(张文强), Yu Bo(于波) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(6): 1556
- [6] Ma Li, Han Jian, Shen Junqi *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2014, 27(3): 407
- [7] Van Zwieten A C T M, Bulloch J H. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 1993, 56(1): 69
- [8] Ototani Tohei, Yachi Kazuto, Kataura Yasuzi *et al. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*[J], 1975, 15: 646
- [9] Kang K, Mao W M, Chen Y J *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2016, 667: 211
- [10] Yan Haitao(颜海涛), Bi Hongyun(毕洪运), Li Xin(李鑫) *et al. Iron and Steel*(钢铁)[J], 2009, 44(1): 60
- [11] Shan Yating, Luo Xinghong, Hu Xiaoqiang *et al. Journal of Materials Science & Technology*[J], 2011, 27(4): 352
- [12] Wang Lixin, Song Changjiang, Sun Fengmei *et al. Materials and Design*[J], 2009, 30: 49
- [13] Wang Ke(王可), Zhao Yongqing(赵永庆), Jia Weiju(贾蔚菊) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 553
- [14] Lu Huihu, Luo Yi, Guo Hongkai *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 735: 31
- [15] Hou Yuyang, Cheng Guoguang. *Metallurgical and Materials Transactions B*[J], 2019, 50: 1351
- [16] Liu Jing(刘静), Luo Xinghong(罗兴宏), Hu Xiaoqiang(胡小强) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2011, 47(6): 688
- [17] Moon Joonoh, Lee Changhee. *Acta Materialia*[J], 2009, 57: 2311
- [18] Fujita N, Ohmura K, Kikuchi M. *Scripta Materialia*[J], 1996, 35(6): 705
- [19] Wang Yinyang(王荫洋), Wang Rong(王蓉), Fang Canfeng(房灿峰) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2021, 50(2): 608
- [20] Irani Hadi, Ghazani Mehdi Shaban. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2020, 251: 123 089
- [21] Liu Haitao(刘海涛), Gao Fei(高飞), Ma Dongxu(马东旭) *et al. Iron and Steel*(钢铁)[J], 2010, 45(8): 76
- [22] Ma Tao, Gao Jianxin, Li Huirong *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2021, 50(3): 0860
- [23] Ma Li(马立), Hu Shengsun(胡绳荪), Shen Junqi(申俊琦) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2015, 36(11): 136
- [24] Han Jian, Zhu Zhixiong, Wei Gang *et al. Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*[J], 2020, 33: 716
- [25] Du J, Strangwood M, Davis C L. *Journal of Materials Science & Technology*[J], 2012, 28(10): 878

Effects of Ti-Nb Microalloying on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultra-pure 30% Cr Super Ferritic Stainless Steel

Zhu Yangyang^{1,2}, Ning Likui², Duan Chaohui^{1,2}, Liu Enze², Tong Jian², Tan Zheng², Li Haiying², Zhao Lei³,
Wang Zengrui⁴, Zheng Zhi²

(1. University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China)

(4. Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd, Shenyang 110021, China)

Abstract: The effects of Ti-Nb microalloying on the microstructure and mechanical properties of ultra-pure 30% Cr super ferritic stainless steel were studied by optical microscope (OM), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The results show that the inclusions in the matrix of ultra-pure material are mainly composed of Cr-rich oxides with size of 2~6 μm . With Ti-Nb addition, Cr-rich oxides are transformed into Ti-O-N-rich composite oxides with size of 1~4 μm . Meanwhile, the nano-scale (Ti, Nb)(C, N) precipitations are formed in the matrix. The strong growth inclination of ferrite grain is the unique feature for the ultra-pure material during microstructure evolution. Ti-Nb microalloying can apparently refine the microstructure by weakening the grain growth inclination and promote the room temperature strength and hardness. Moreover, the susceptibility of room temperature elongation of material to grain size is enhanced by Ti-Nb microalloying. In addition, Ti-Nb microalloying has the double effect on the impact toughness for the ultra-pure material. On the one hand, the toughness can be improved by refining the grains; on the other hand, brittle inclusions formed in matrix deteriorate the toughness of ultra-pure material, especially at low temperature.

Key words: super ferritic stainless steel; Ti-Nb microalloying; microstructure; inclusion; mechanical properties

Corresponding author: Ning Likui, Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971143, E-mail: lkning@imr.ac.cn