

固溶温度对 316L 奥氏体不锈钢 δ 铁素体转变的影响

许峰¹, 杨莉², 邓长春¹, 肖颖¹, 徐虎¹, 陆凯健³, 张尧成¹

(1. 常熟理工学院, 江苏 常熟 215500)
(2. 桂林航天工业学院, 广西 桂林 541004)
(3. 苏州大学, 江苏 苏州 215021)

摘要: 对含有残余铁素体的 316L 奥氏体不锈钢进行不同温度的固溶处理, 使用 SEM、EBSD、TEM 和显微硬度等技术分析试验样品的微观组织、织构和析出相。结果表明: 奥氏体不锈钢在 900~1100 °C 固溶处理 30 min 后水淬, 存在奥氏体、铁素体和 Sigma 三相。在 900~1000 °C 范围内生成 Sigma 相, Sigma 相会提高基体硬度。Sigma 相主要由残余 δ 铁素体分解生成, {001}<110>和{001}<100>取向的 δ 铁素体优先向 Sigma 相转变。且随着温度的升高, Sigma 含量降低, 奥氏体平均晶粒尺寸增加, 硬度呈逐渐下降趋势。固溶温度超过 1050 °C 后, Sigma 相完全固溶进奥氏体中, 奥氏体平均晶粒尺寸显著长大, 硬度值快速降低, 残余铁素体中{001}<110>和{001}<100>织构重新增强。1100 °C 固溶处理后, 残余铁素体含量降低至 0.2%。

关键词: 奥氏体不锈钢; 固溶; 析出相; 微结构

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)08-2921-06

奥氏体不锈钢具有优良的成型性能、耐点蚀、耐晶间腐蚀性能和高温力学性能, 被广泛应用于管道、换热器、医用材料和焊接领域^[1-3]。通常, 热轧后的奥氏体不锈钢要进行固溶处理, 目的是使热轧过程中析出的碳化物、金属间相和残余 δ 铁素体在高温下重新固溶于奥氏体中, 采用快速冷却, 获得单一奥氏体组织, 降低晶间腐蚀开裂的倾向^[4]。固溶温度过低, 析出物无法回溶于奥氏体中; 温度过高, 则导致奥氏体晶粒长大, 力学性能降低。奥氏体不锈钢中残余 δ 铁素体在高温下发生固溶和相变, 转变成的金属间相通常富 Cr 和 Mo, 常见的金属间相有 σ 相、 χ 相和 η 相, 如表 1 所示。

表 1 奥氏体不锈钢中析出相

Table 1 Second phases precipitated in austenitic stainless steel^[5-11]

Phase	Chemical formula	Crystal structure	Lattice parameters/nm
σ (Sigma)	Fe(CrMo)	Tetragonal	$a=0.88, c=0.454$
χ (Chi)	Fe ₃₆ Cr ₁₂ Mo ₁₀	bcc	$a=0.892$
η (Laves)	Fe ₂ Mo	Hexagonal	$a=0.473, c=0.772$
$M_{23}C_6$	(FeCr) ₂₃ C ₆	fcc	$a=1.064$

Sigma 相为四方晶体结构, 硬而脆, Ohmura 等^[12]使用纳米压痕仪测定 316 不锈钢中 Sigma 相的硬度可达 17 GPa。Sigma 相是不锈钢中最重要的析出相之一, 它的出现容易导致合金脆化, 降低耐蚀性能。Sigma 相形核需要高能界面, 通常在岛状铁素体和晶界处呈块状析出。Villanueva 等^[13]发现奥氏体不锈钢中铁素体的存在会促进 Sigma 相的形成。高温相变过程中, δ 铁素体发生共析反应分解成 γ 奥氏体和 Sigma 相^[14]。因此, 有必要减少 316L 棒材中的铁素体含量, 避免其在高温服役状态下转变成硬脆的 Sigma 相, 导致材料失效。

Chi 相是体心立方结构的金属间化合物, 存在于在含 Mo 的奥氏体不锈钢中, 通常在晶界、孪晶界和晶内形成^[8]。Laves 相为六方结构, 相比其它析出相, 其生成速度较慢, 生成量较少^[10]。Mo 元素对 Chi 相和 Laves 相的形成有显著的促进作用, 其总是与碳化物和 Sigma 相相继形成, 且往往为后生相^[15]。

这些硬脆金属间相的存在均会导致基体耐蚀性能和力学性能的降低, 因此, 需要设计合理的固溶处理温度来避免减少 δ 铁素体含量及金属间相的析出。目前, 奥氏体不锈钢固溶处理 4 种析出相的详细鉴定和表征, 鲜有系统报道。本实验对含有少量残余 δ 铁素体的

收稿日期: 2020-09-02

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究重大项目 (18KJA460001)

作者简介: 许峰, 男, 1982 年生, 博士, 高级工程师, 常熟理工学院, 江苏 常熟 215500, 电话: 0512-62252016, E-mail: xufeng388@163.com

316L奥氏体不锈钢热轧棒材进行不同固溶温度的热处理试验, 研究其相变规律、微结构、织构和硬度演变, 对于制定合理的生产工艺, 减少其加工和使用过程中的转变和析出危害具有重要意义。

1 实验

所用材料为直径 22 mm 的 316L 热轧棒材, 其化学成分如表 2 所示。

首先使用 JMatPro 热力学软件对合金中的平衡相进行计算, 分析合金在凝固过程中的物相类别和相变规律。使用 Nabertherm 箱式热处理炉进行固溶处理试验, 将试样分别加热至 900, 950, 1000, 1050, 1100 °C, 保温 30 min 后水淬。将固溶处理前后的样品, 经镶嵌、打磨、电解抛光后, 在 Jeol-7001F 扫描电子显微镜进行 EBSD 分析, 并使用 Channel-5 软件对 EBSD 数据进行处理。对固溶处理前后的样品, 通过电解双喷分别制备出透射样品, 使用 Jeol-2100F 透射电子显微镜进行 STEM 微观形貌观察和选区电子衍射 (SAED) 物相鉴定。使用 Tukon-2500 型全自动维氏硬度计进行硬度测量。

原始样品的微结构和反极图见图 1, 原始样品为含有少量残余 δ 铁素体的奥氏体不锈钢, 奥氏体晶粒中存在大量{111}孪晶, 孪晶界长度占全部晶界长度含量为 33.2%。对 δ 铁素体进行取向分布函数分析, $\phi_2=45^\circ$ 的 ODF 截面图显示, 极密度最大值为 5.79, 位于{001}<110>旋转立方织构周围, 同时存在较强的{001}<100>立方织构, 表明残余铁素体具有较强的择优取向。

表 2 原始样品化学成分

Table 2 Chemical composition of the initial sample (wt%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe
0.022	0.60	1.72	11.54	18.34	2.43	Bal.

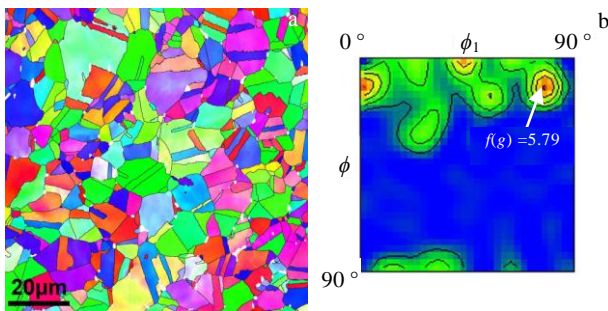


图 1 原始样品的微结构和 $\phi_2=45^\circ$ ODF 截面图

Fig.1 Microstructure (a) and $\phi_2=45^\circ$ ODF figure (b) of the initial sample

2 结果与讨论

2.1 热力学平衡相图计算

图 2 为 316L 奥氏体不锈钢在热力学平衡状态下析出相与温度之间的关系。如图 2a 所示, 合金在凝固过程中于 1445 °C 开始生成 δ 铁素体, 1424 °C 开始生成奥氏体。 δ 铁素体随着温度下降, 向奥氏体转变, 于 1150 °C 转变完全。随着温度进一步降低, Sigma 相在 955 °C 时形成, $M_{23}C_6$ 相在 917 °C 时形成, Chi 相在 911 °C 时形成, 而 Laves 相在 728 °C 时形成。图 2b 为图 2a 于 800~1200 °C 之间的局部放大图。如图所示, 在此温度范围内析出相的含量均较低, Sigma 相含量在 910 °C 达到最大值为 2.66%, 而在 900 °C 时 Chi 相和 $M_{23}C_6$ 相的含量仅为 0.51% 和 0.08%。由此可见, 在 900~1100 °C 范围内对 316L 奥氏体不锈钢进行固溶处理时, 可能生成的析出相有 Sigma 相、Chi 相和 $M_{23}C_6$ 相, 而 Laves 相转变温度较低, 难以生成。

2.2 物相鉴定和含量统计

图 3a 为 900 °C 固溶处理 30 min 样品的扫描透射电镜明场像, 可见铁素体(bcc)和 Sigma 相相邻分布, 奥氏体(fcc)基体中存在孪晶, 基体内经过热处理回复过程, 晶粒内位错缺陷数量较少。对基体和析出相分别进行选区电子衍射标定, 结果见图 3b~3d。

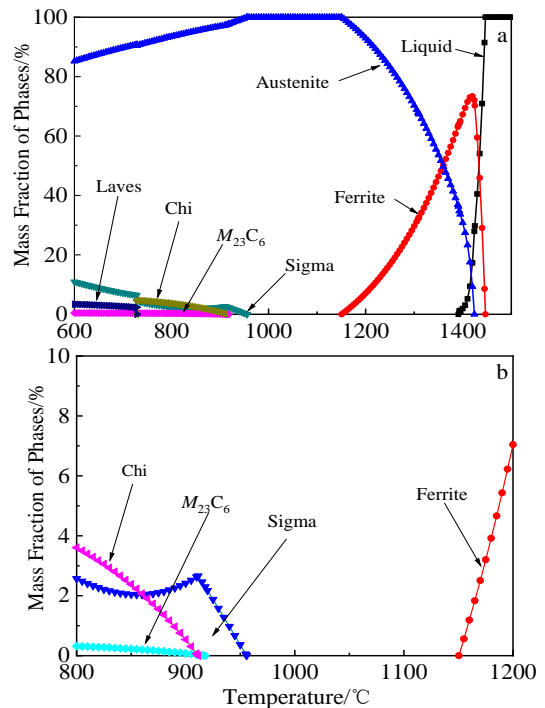


图 2 原始材料的析出相含量与计算温度关系

Fig.2 Calculated temperature-dependent phase mass fraction in the initial sample: (a) 600~1400 °C and (b) 800~1200 °C

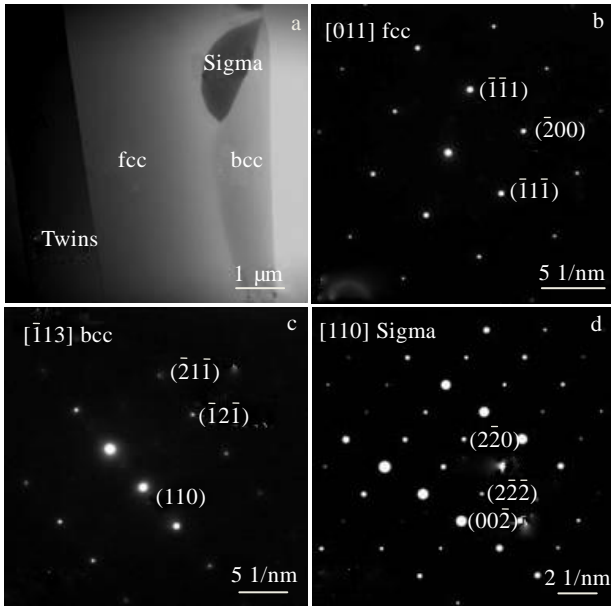


图 3 900 °C 固溶后样品的扫描透射电镜明场像和对应区域的选区电子衍射
 Fig.3 STEM BF image (a) and corresponding SAED patterns (b-d) of different locations in 900 °C solution treated sample

图 4 为包含 3 种相区域的能谱 EDS 面扫描分析结果, 表明奥氏体、铁素体和 Sigma 相中均含有 Fe、Cr、Ni 元素, 而 Mo 元素富集于 Sigma 相。

对原始样品和其它固溶温度样品进行相同透射电子显微镜分析, 结果表明: 316L 奥氏体不锈钢固溶前后出现的第二相, 主要为 δ 铁素体和 Sigma 相, 均未发现 Chi 相和 $M_{23}C_6$ 相。超过 1050 °C 后, 样品中仅有 δ 铁素体 1 种第二相。如表 2 所示, 原材料中碳含量低 (0.022%), 造成 $M_{23}C_6$ 相形成困难。结合图 2b 平衡相图分析, Chi 相和 $M_{23}C_6$ 相在低于 910 °C 时存

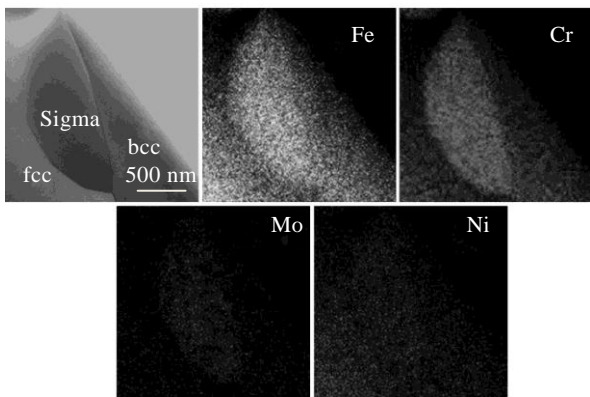


图 4 900 °C 固溶样品中 3 种相能谱 EDS 面扫描
 Fig.4 STEM image of three phases and EDS mapping of the 900 °C solution treated sample

在, 且 900 °C 时相含量极少, 而固溶热处理时间有限, 原子扩散距离受限, 在实际固溶热处理过程中, 非平衡态的热处理过程降低这两相的生成可能性^[16]。

对固溶处理前后的样品分别进行 EBSD 表征和各相含量统计^[17,18]。EBSD 分析结果如图 5 所示, 图中分别用蓝色、红色和绿色标识奥氏体、铁素体和 Sigma 相, 黑色线表征大角晶界。固溶处理前后的物相中同样未发现 Chi 相和 $M_{23}C_6$ 相。图 6 对固溶处理所生成的几种相的含量进行统计分析, 结果表明: 原始样中含有奥氏体、残余铁素体(2.57%)和极微量的 Sigma 相(0.03%); 经 900, 950, 1000 °C 固溶处理后, 残余铁素体发生共析分解, 生成奥氏体和 Sigma 相, 铁素体含量降低, Sigma 相含量增加, 多生成于大角度晶粒三叉晶界处, 且 Sigma 的含量值随固溶温度的升高而降低; 当温度超过 1050 °C 后, 铁素体进一步分解, 含量显著降低, 而分解生成的 Sigma 相在高温作用下完全固溶进奥氏体相中。

有学者^[19-21]研究发现 Sigma 相在奥氏体中析出非常困难, 优先在铁素体/奥氏体界面处形核, 晶粒越细小, 大角晶界越多, 越容易生成 Sigma 相。含碳量高的奥氏体钢, 形成更多的碳化物, 有利于 Sigma 相的形核。而本研究原始样的碳含量低, 固溶处理也未发现碳化物的析出, 因此 Sigma 相的形核和长大, 主要由 δ 铁素体分解。

分析结果表明: δ 铁素体在 750~870 °C 发生快速共析分解^[22], 生成 Sigma 相, 而随着固溶温度的升高, 合金元素扩散活度增加, Sigma 相固溶进奥氏体中, 固溶处理后残余的 Sigma 相含量随温度升高而降低。当温度达到 1050 °C 时, 合金元素扩散活跃, Sigma 相在 30 min 内可以完全固溶进基体中, 铁素体含量持续降低。在 1100 °C 固溶后, 铁素体含量值, 降低至 0.2%。

2.3 微结构、织构和硬度演变

对图 5 固溶前后样品的奥氏体晶粒的平均晶粒尺寸进行统计, 并进行显微硬度测量, 结果如表 3 所示。900, 950 和 1000 °C 固溶处理过程中, 晶粒略有长大; 温度达到 1050 °C 时晶粒长大显著, 平均晶粒尺寸达到 10.15 μm , 温度为 1100 °C 时, 平均晶粒尺寸达到 16.20 μm 。{111}孪晶界长度占全部晶界含量统计结果显示: 不同温度固溶处理样品的{111}孪晶界含量在 29.4%~33.4% 范围内上下波动, 表明固溶过程对退火孪晶的形成无明显影响。

图 7 为固溶处理样品中 δ 铁素体 $\phi_2=45^\circ$ 的 ODF 截面图织构演变过程。图 1 显示原始样中存在典型的 {001}<110> 旋转立方织构和 {001}<100> 立方织构。经

900, 950 和 1000 °C 固溶处理后, 初始{001}<110>和{001}<100>织构显著减弱, 极密度最大值转移至 γ 取向线周围, 表明具有初始 2 种晶体取向的 δ 铁素体优先向 Sigma 相转变。随着固溶温度升高, 1050 和 1100 °C 固溶处理时, 极密度最大值重新回到{001}<110>和{001}<100>织构附近, 表明 Sigma 相完全固溶进奥氏体后, 残余 δ 铁素体中其它取向晶粒回溶进奥氏体的优先级高于{001}<110>和{001}<100>取向晶粒, 使{001}<110>和{001}<100>织构重新增强。

对奥氏体晶粒同样进行不同固溶温度的 $\phi_2=45^\circ$ 的 ODF 截面图织构演变分析, 如图 8 所示, 结果表明: 初始样品和不同温度固溶处理样品中的奥氏体织构均呈随机状态, 表明奥氏体晶粒的晶粒取向多为随机取向, 并未在固溶热处理过程中形成明显织构, 奥氏体晶粒长大机制为随机长大。由于奥氏体织构随机分布, 残余 δ 铁素体含量低, 硬度受织构影响较小, 主要受平均晶粒尺寸大小和 Sigma 相的数量共同影响。

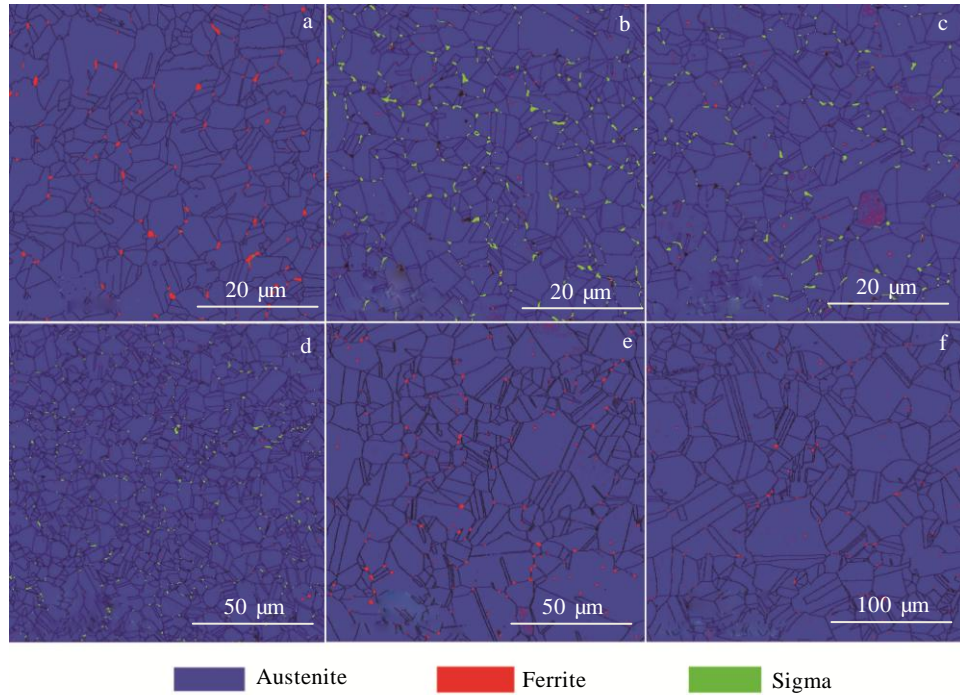


图 5 固溶处理前后的 EBSD 物相分布图

Fig.5 EBSD phase distribution images of the initial sample (a) and samples after solution treatment at temperatures of 900 °C (b), 950 °C (c), 1000 °C (d), 1050 °C (e), and 1100 °C (f)

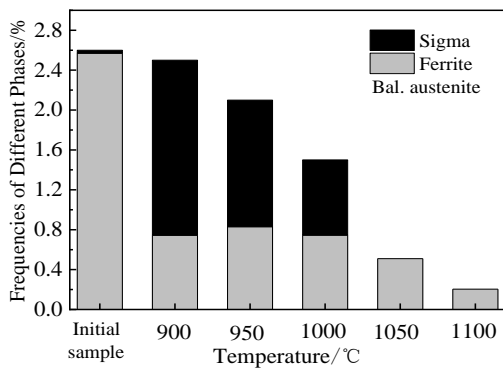


图 6 固溶处理前后的物相含量

Fig.6 Frequencies of different phases of the initial sample and samples after solution treatment

硬度结果如表 3 所示: 900, 950 和 1000 °C 固溶处理后, 由于 Sigma 硬脆相的形成, 提高了基体的硬度, 且随着温度的升高, Sigma 相含量降低, 平均晶粒尺寸增加, 硬度呈逐渐下降趋势。1050 和 1100 °C 固溶处理, Sigma 相固溶进基体中, 硬度值仅受平均晶粒尺寸长大的影响, 相对原始样品呈快速降低趋势。

表 3 固溶处理前后奥氏体平均晶粒尺寸和硬度

Table 3 Average grain sizes (\bar{d}) and hardness of austenite (HV₅) of the initial sample and samples after solution treatment

	Initial sample	900 °C	950 °C	1000 °C	1050 °C	1100 °C
$\bar{d}/\mu\text{m}$	4.33	4.35	4.41	5.52	10.15	16.20
HV ₅ /×10 MPa	158	179	173	172	153	146

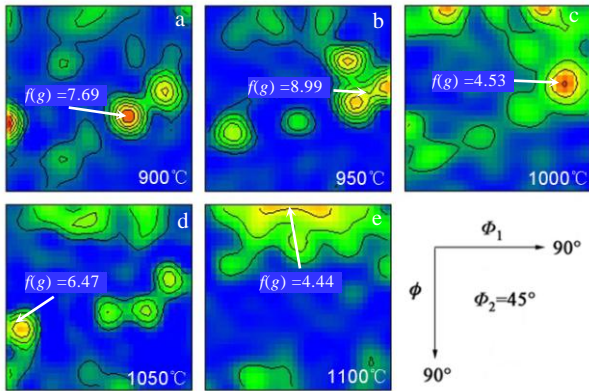


图 7 固溶处理样品 δ 铁素体组织演变

Fig.7 Texture evolution of δ in the samples after solution Treatment at temperatures of 900 °C (a), 950 °C (b), 1000 °C (c), 1050 °C (d), and 1100 °C (e)

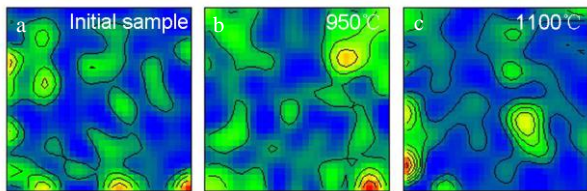


图 8 固溶处理样品典型奥氏体组织

Fig.8 Typical textures of austenite in initial sample (a) and the solution treated samples at temperatures of 950 °C (b) and 1100 °C (c)

3 结 论

1) 含有少量残余 δ 铁素体的 316L 奥氏体不锈钢在 900~1100 °C 固溶处理 30 min 后水淬, 存在奥氏体、铁素体和 Sigma 三相。Sigma 相主要由残余 δ 铁素体共析分解生成。

2) Sigma 相在 900~1000 °C 范围内生成, 其含量随着温度升高而减少。Sigma 硬脆相的形成, 提高了基体的硬度, 且随着温度的升高, Sigma 相含量降低, 平均晶粒尺寸增加, 硬度呈逐渐下降趋势, 达到 1050 °C 以上, Sigma 相消失, 硬度值快速降低。

3) 900, 950 和 1000 °C 固溶处理时, $\{001\}\langle 110\rangle$ 和 $\{001\}\langle 100\rangle$ 取向的 δ 铁素体优先向 Sigma 相转变, 温度超 1050 °C 后, Sigma 相完全固溶进奥氏体, 残余 δ 铁素体含量降低, $\{001\}\langle 110\rangle$ 和 $\{001\}\langle 100\rangle$ 结构重新增强。1100 °C 固溶后, 铁素体含量降低至 0.2%。

参考文献 References

- [1] Wasnik D. *Scripta Materialia*[J], 2003, 49(2): 135
- [2] Wang Ruoxu(王若旭), He Yuan(何源), Tan Teng(谭腾) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2019, 48(12): 3876
- [3] Wang Zhinan(王志楠), Liang Tian(梁田), Zhang Long(张龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(11): 3504
- [4] Lu Shiyin(陆世英). *Intriduction to Stainless Steel*(不锈钢概论)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013
- [5] Weiss B, Stickler R. *Metallurgical Transactions*[J], 1972, 3(4): 851
- [6] Lewis M H. *Acta Materialia*[J], 1966, 14(11): 1421
- [7] Schwind M, Kallqvist J, Nilsson J *et al. Acta Materialia*[J], 2000, 48: 2473
- [8] Xu W, Martin D S, Rivera P E J *et al. Advanced Materials Research*[J], 2006, 15-17: 531
- [9] Perron A, Toffolon-Masclet C, Ledoux X *et al. Acta Materialia*[J], 2014, 79: 16
- [10] Tan L, Yang Y. *Materials Letters*[J], 2015, 158: 233
- [11] Che H L, Lei M K, Somers M A J. *Philosophical Magazine Letters*[J], 2020, 100(9): 7
- [12] Ohmura T, Sawada K, Kimura K *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2008, 489: 85
- [13] Villanueva D M E, Junior F C P, Plaut R L *et al. Materials Science and Technology*[J], 2006, 22(9): 1098
- [14] Liu Baosheng(刘宝胜), Li Guodong(李国栋), Wei Yinghui(卫英慧). *Journal of Iron and Steel Research*(钢铁研究学报)[J], 2014, 26(1): 1
- [15] Martin Matulaa, Ludmila Hyspeckaa, Milan Svoboda. *Materials Characterization*[J], 2001, 46(2): 203
- [16] Hong S, Kim H, Kong B S *et al. International Journal of Pressure Vessels and Piping*[J], 2018, 167: 32
- [17] Kundu A, Field D P, Chakraborti P C. *Materials Science and Engineering A*[J], 2020, 773: 11
- [18] Jin Chuanwei(金传伟), Zhang Ke(张珂), Wu Yuanyuan(吴园园) *et al. Metallurgical Analysis*(冶金分析)[J], 2019, 39(3): 7
- [19] Singhal L K, Martin J W. *Acta Materialia*[J], 1968, 16(12): 1441
- [20] Chen Sihan(陈思含), Liang Tian(梁田), Zhang Long(张龙) *et al. Acta Metallurgica Sinica*(金属学报)[J], 2017, 53(4): 397
- [21] Kong B S, Shin J, Subramanian G O *et al. Scripta Materialia*[J], 2020, 186: 236
- [22] Lai J K L. *Materials Science and Engineering*[J], 1983, 61: 101

Effect of Solution Temperature on Transformation of δ -ferrite in 316L Austenitic Stainless Steel

Xu Feng¹, Yang Li², Deng Changchun¹, Xiao Ying¹, Xu Hu¹, Lu Kaijian³, Zhang Yaocheng¹

(1. Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

(2. Guilin University of Aerospace Technology, Guilin 541004, China)

(3. Soochow University, Suzhou 215021, China)

Abstract: The 316L austenitic stainless steel samples containing residual δ ferrite were solution treated at different temperatures. The SEM, EBSD, TEM and hardness tester were applied to investigate the microstructure, texture, hardness and precipitate phase characterization of the experimental samples. The results show that there are three phases of austenite, ferrite and sigma in austenitic stainless steel after solution treatment at 900~1100 °C for 30 min. The sigma phase forms in the range of 900~1000 °C, which also enhances the hardness of the matrix. Sigma phase is mainly formed by decomposition of residual δ ferrite. The {001}<110> and {001}<100> oriented δ ferrite preferentially transforms to sigma phase. With the increase of temperature, the content of sigma phase decreases, the average grain size of austenite increases, and the hardness decreases gradually. After 1050 °C, sigma phase is completely dissolved into austenite, and the average grain size of austenite grows significantly. This results in the rapid decrease of hardness. Meanwhile, {001}<110> and {001}<100> textures of δ ferrite are re-enhanced. After solution treatment at 1100 °C, the content of residual δ ferrite decreases to 0.2%.

Key words: austenitic stainless; solution; precipitates; microstructure

Corresponding author: Xu Feng, Ph. D., Senior Engineer, School of Automotive Engineering, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, P. R. China, Tel: 0086-512-52252016, E-mail: xufeng388@163.com