

热处理对含铌 Cr17 不锈钢组织与性能的影响

袁美怡 赵天天 龙际银 杨弋涛
(上海大学材料科学与工程学院)

摘 要 将铸态含铌 Cr17 不锈钢在 1 100 ℃保温 2 h,进行均匀化退火,然后分别在 1 000、1 050 和 1 100 ℃下保温 30 min 后水淬,进行固溶处理,最后部分试样进行 700 ℃×1 h 的时效处理,对试样显微组织、硬度、力学性能等进行测试与分析,并选择最优方案对其组织变化规律进行研究。结果发现,经 1 050 ℃固溶后时效的试样综合性能最佳。固溶处理后的含 NbCr17 钢组织为铁素体和少量 TiN,经时效处理后析出了 σ 相,使碳化物含量降低。

关键词 铁素体不锈钢;热处理工艺;显微组织;力学性能; σ 相

中图分类号 TG156;TG142.71 **文献标志码** A

DOI:10.15980/j.tzzz.2022.01.014

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Effects of Heat Treatment on Microstructure and Properties of Cr17 Stainless Steel Containing Niobium

Yuan Meiyi, Zhao Tiantian, Long Jiyin, Yang Yitao

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University)

Abstract: As-cast Cr17 stainless steel containing niobium was homogenized and annealed at 1 100 ℃ for 2 h. After water quenching at 1 000, 1 050 and 1 100 ℃ for 30 min, solution treatment was carried out. Some specimens were aged at 700 ℃ for 1 h. The microstructure, hardness and mechanical properties of the as-cast Cr17 stainless steel were analyzed, and the optimal scheme was selected to investigate microstructure evolution. The results reveal that the comprehensive properties at 1 050 ℃ are desirable. The microstructure of solution treated steel containing niobium is composed of ferrite and trace TiN. After aging treatment, σ phase is precipitated and the content carbide is decreased.

Key Words: Ferritic Stainless Steel, Heat Treatment Process, Microstructure, Mechanical Properties, σ Phase

收稿日期:2021-04-21;修改稿收到日期:2021-05-17
基金项目:国家大学生创新创业资助项目(202010280009)
第一作者简介:袁美怡,女,2000 年出生,本科生,上海(200444),E-mail:1173180962@qq.com
通信作者:杨弋涛,男,1964 年出生,教授,上海(200444),E-mail:yangyitao@shu.edu.cn
引用格式:袁美怡,赵天天,龙际银,等. 热处理对含铌 Cr17 不锈钢组织与性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金,2022,42(1):68-72.
YUAN M Y, ZHAO T T, LONG J Y, et al. Effects of heat treatment on microstructure and properties of Cr17 stainless steel containing niobium[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2022, 42(1):68-72.

[6] ZHENG X B, DU W B, WANG Z H, et al. Remarkably enhanced mechanical properties of Mg-8Gd-1Er-0.5Zr alloy on the route of extrusion, rolling and aging[J]. Mater. Lett., 2018, 212: 155-158.

[7] SOMEKAWA H, KOHZU M, TANABE S, et al. The press formability in magnesium alloy AZ31[J]. Materials Science Forum, 2000, 350-351: 177-182.

[8] 尹晓明,冯凯旋,刘瑞,等. 镁合金时效析出行为的研究进展[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(2): 155-160.

[9] 冯义成,张佳鹏,陈宏涛,等. 热处理对 Mg-6Nd-2Al 合金显微组织和力学性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2020, 41(5): 42-50.

[10] DULY D, CHEYNET M C, BRECHET Y. Morphology and chemical nanoanalysis of discontinuous precipitation in Mg-Al alloys I: Irregular growth[J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1994, 42(11): 3 843-3 863.

[11] ROBSON J D. Modeling competitive continuous and discontinuous precipitation[J]. Acta Materialia, 2013, 61(20): 7 781-7 790.

[12] 郭鹏杰,张星,李保成,等. AZ80 镁合金第二相体积分对其拉伸性能的影响[J]. 金属热处理, 2019, 44(3): 46-49.

[13] 曾小勤,朱庆春. 镁合金中的第二相颗粒强化[J]. 中国材料进展, 2019, 38(3): 193-204.

[14] LI J P, LI Z P, MAO D H, et al. Effect of annealing process on microstructure and properties of AZ31B magnesium alloy cast-rolling plate[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2012, 43(10): 3 793-3 800.

[15] 刘光明,杨丽峡,黄庆学,等. 轧后热处理工艺对 AZ31 镁合金铸轧板组织性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2019, 40(6): 26-32.

[16] 张举,胡小东,赵红阳,等. 热处理对镁合金第二相析出及性能的影响[J]. 辽宁科技大学学报, 2020, 43(5): 332-337.

[17] 陈金秋,吴志生,刘翠荣. 深冷处理时间对 AZ31 镁合金 CMT 接头耐蚀性的影响[J]. 中国科技论文, 2019, 14(4): 358-362.

[18] 易定国,王向杰. 不同深冷处理时间对 AZ31 镁合金组织及性能的影响[J]. 热加工工艺, 2016, 45(20): 211-213.

[19] 郭超凡. 深冷处理对 AZ31 镁合金组织及性能的影响研究[D]. 长春: 吉林大学, 2019.

(编辑:张正贺)

铁素体不锈钢是指 Cr 含量在 11%~30%，晶体结构为体心立方结构的铁基合金。与奥氏体不锈钢相比，铁素体不锈钢价格相对较低，同时具备优异的耐腐蚀性能，近年来应用广泛^[1]。其中，Cr17 具有良好的低温加工成形性、可焊性及热传导性，被用于餐饮设备、室内装饰、汽车排气系统等领域^[2~4]。目前，关于该钢种的组织、性能及其应用已有大量研究，但有关热处理工艺对其力学性能影响的报道较少。Nb 是强碳化物形成元素，在钢中一般以碳氮化物的形式存在，弥散析出的 NbC、NbN 可细化晶粒，并有效提高材料的抗晶间腐蚀性能^[5~8]。本课题拟在研究不同热处理工艺对含 Nb 的 Cr17 不锈钢组织与性能影响的基础上确定最佳热处理方案，并研究了最佳热处理工艺下的组织演变，为其应用提供参考。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料及热处理工艺

以自制的改良型含 Nb 的 Cr17 不锈钢为研究对象，用 20 钢、纯锰、纯铬、纯铁、硅铁(75% Si)、海绵钛和铌铁(80% Nb)为原材料，用 10 kg 高真空感应炉熔炼，为防止熔炼过程中发生氧化，通入氩气保护。铸锭的化学成分采用 PMI-MASTER PRO 移动式直读光谱仪测定，见表 1。

表 1 含 Nb 的 Cr17 不锈钢的化学成分
Tab.1 Chemical composition of Cr17 stainless steel containing Nb

w _B						%
C	Si	Mn	Cr	Nb	Ti	Fe
0.25	0.65	0.84	16.05	0.51	0.19	余量

将铸锭在 1 100 ℃ 下均匀化扩散退火 2 h，分别在 1 000、1 050 和 1 100 ℃ 固溶保温 30 min，水冷，记为试样 1~3，部分试样再继续进行 700 ℃ 时效保温 1 h，水冷，记为试样 4~6，热处理工艺方案见表 2。

表 2 热处理工艺的试验组合方案

Tab.2 Experimental combination scheme for heat treatment process			
编号	扩散退火	固溶处理	时效处理
1	1 100 ℃×2 h 随炉冷却	1 000 ℃×30 min，水冷	—
2		1 050 ℃×30 min，水冷	—
3		1 100 ℃×30 min，水冷	—
4		1 000 ℃×30 min，水冷	700 ℃×1 h，水冷
5		1 050 ℃×30 min，水冷	700 ℃×1 h，水冷
6		1 100 ℃×30 min，水冷	700 ℃×1 h，水冷

1.2 微观组织观察及析出物分析

采用电火花线切割将铸锭加工成 10 mm×10 mm×7 mm 的块状，热处理后经机械打磨、抛光和腐蚀后制成金相试样。金相腐蚀剂配比为 2.5 g FeCl₃+25 mL HCl+50 mL H₂O，腐蚀时间约为 45 s。使用

LV150 正立式光学金相显微镜(OM)观察试样的显微组织；采用 HITACHI SU-1500 型钨灯丝扫描电镜(SEM)对试样表面组织形貌进一步分析，使用扫描电镜配套能谱(EDS)对试样表面基体、析出相进行成分分析；利用自制的电解萃取设备对试验钢析出物进行电解萃取，电解质溶液由 16 g 的 C₆H₈O₇+375 mL 的 H₂O+125 mL 的 HCl 配制而成，恒定电压为 15 V，电流为 0.5 A，萃取时间为 12 h。萃取物经静置、离心、烘干、称量后统计试验钢中析出相含量。采用 18 kW D/MAX2500V+/PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对萃取产物进行物相分析，Cu 靶扫描角度为 10°~90°，扫描速度为 4°/min；采用 Jade 软件确定析出物的种类，完成相关的定性和定量分析。

1.3 力学性能测试

使用 MH-500 显微硬度计对不同 Nb 含量 Cr17 不锈钢进行硬度测试，载荷为 1.98 N，保压 5 s。为保证测量数据的准确性，每个试样测量 5 个点并取平均值。拉伸测试通过 MTS CMT5205 电子万能试验机进行，拉伸速率为 0.2 mm/min，每组试样测 3 个试样取平均值，拉伸试样尺寸示意图见图 1。

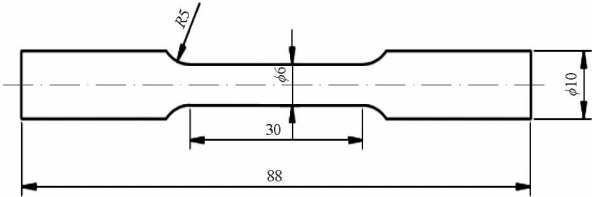


图 1 拉伸试样尺寸示意图

Fig.1 Schematic diagram of tensile specimen

2 试验结果与分析

2.1 显微组织

使用 JMAT-Pro 软件计算试样的平衡相分布，结果见图 2。可以看出，试样在 1 580 ℃ 以上为液态，随着冷却，先结晶形成铁素体，此时伴随着 M(C,N)型析出相在基体上的形成，在 1 360 ℃ 开始奥氏体相变，降温至 1 000 ℃ 后，奥氏体开始再次转变为铁素体，伴随有

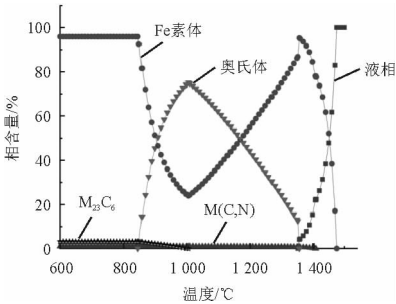


图 2 试样热力学平衡相图

Fig.2 Thermodynamic equilibrium phase diagram of specimen

M₂₃C₆型碳化物析出。

不同工艺条件下含 Nb 的 Cr17 不锈钢的显微组织见图 3。可以看到,1~3 试样组织基本为铁素体,结合后期 EDS 分析,基体上零散分布少量 TiN。王俊海等^[9]在不锈钢金相腐蚀剂的选择中发现铁素体不锈钢经过三氯化铁盐酸溶液腐蚀,试样基体中以氧化物为核心、硫化物为外壳的复合型夹杂物降低钢的耐点蚀性,这种硫氧复合夹杂物腐蚀脱落后形成的微孔随浸蚀时间的延长会不断扩大,因此会在试样表面出现部分黑色的腐蚀坑。固溶后经过时效处理,4~6 试样中出现大量混合析出相,其中试样 4 和试样 6 混合析出相呈针状和块状,而试样 5 中析出相最多且均以块状形式出现。从图 3d、图 3f 可以看出,析出相多在晶界处形成,呈向晶内延伸生长的态势。

铁素体不锈钢中主要存在的析出相有 σ 、Laves、 χ 和 α' 相,其中 σ 相(Fe-Cr)是 Cr 和 Fe 生成的金属间化合物相^[10,11]。图 4 为试样 6 的第二相 SEM 形貌。可以看出,析出相中存在白色条状析出物、黑色块状析出物和黑色四边形状析出物 3 种,条状排布较为整齐有序,表 3 为 EDS 结果分析。观察图 4a 谱图 1 的白色条状析出物和图 4c 谱图 3 的白色块状析出物,其中 Cr 含量远超基体,为富铬相(即 σ 相)。图 4b 谱图 2 黑色块状析出物主要元素为 Nb、Ti,结合前期平衡相图和后期 XRD 试验结果可知,形成了 M(C,N)型析出相(Nb, Ti)C。图 4d 谱图 4 黑色四边形状析出物只含有 Ti、N 两种元素,为典型 TiN。时效后析出相较多是由于试

样含碳量较高,Cr 与碳极易结合而形成 M(C,N)型碳化物。

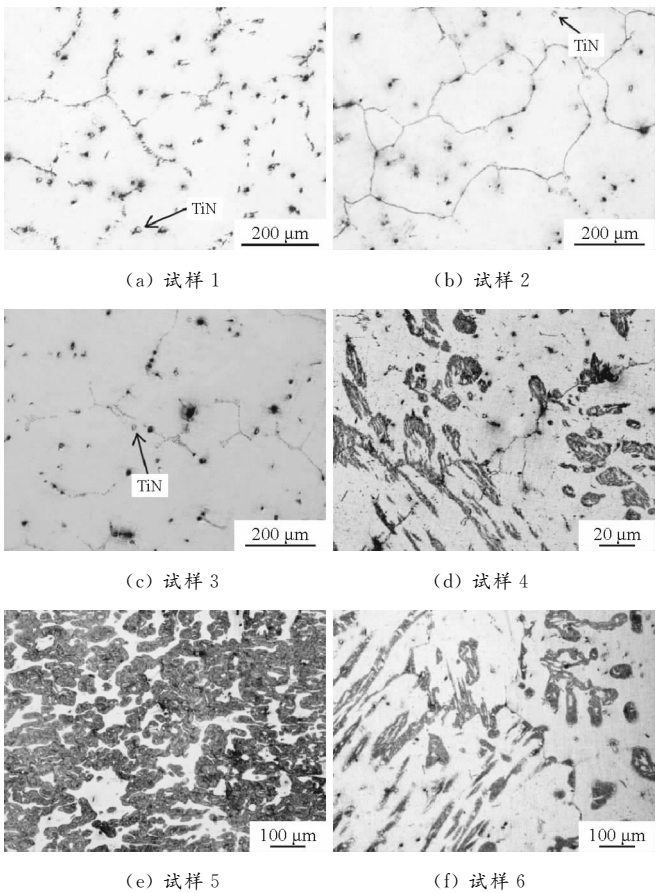


图 3 不同工艺处理后试验钢的显微组织
Fig.3 Microstructure of experimental steel after solution and aging treatment

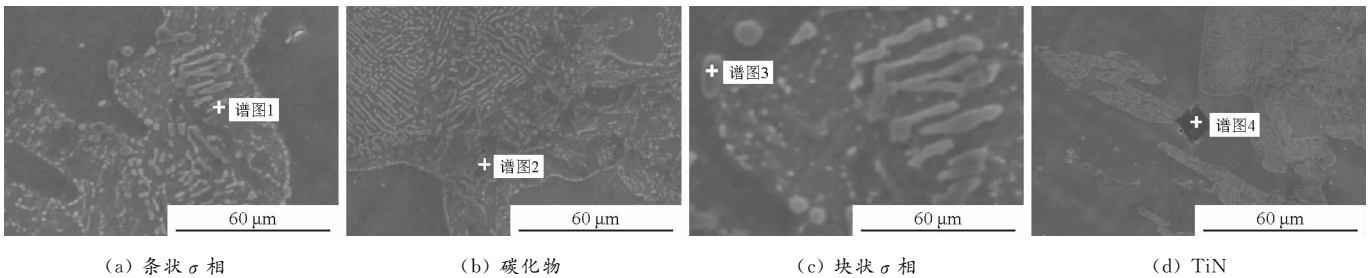


图 4 试样 6 SEM 下析出相的 SEM 形貌
Fig.4 SEM morphology of precipitates in 6# specimen

表 3 试样 6 SEM 形貌中 EDS 测试结果

Tab.3 EDS results of SEM morphology of 6# specimen %						
谱图	w_B					
	C	N	Cr	Fe	Nb	Ti
1	11.39	—	35.52	53.10	—	—
2	4.77	—	—	4.46	76.04	14.72
3	13.23	—	38.20	48.57	—	—
4	—	14.49	—	—	—	85.51

2.2 力学性能

图 5 为 4~6 试样的应力-应变曲线。可以看出,经 1 050 ℃固溶处理并时效的试样抗拉强度最高,1 100

℃固溶处理并时效的试样抗拉强度最低。

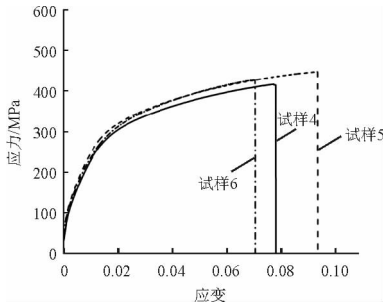


图 5 试样 4~6 应力-应变曲线
Fig.5 Stress-strain curves of the specimen 4~6

图 6 为试样力学性能随固溶温度变化的情况。可以看出,固溶温度在 1 000~1 100 ℃时,试样的抗拉强度、伸长率和硬度均呈随固溶温度升高而先升后降,在固溶温度为 1 050 ℃时,其强塑性达到峰值。由于 σ 相是一种脆性相,材料在进行拉伸变形时,晶界析出的脆性相能够阻碍晶粒之间的位错运动,产生塞积,使得位错滑移的距离变短,从而提高材料的变形抗力,产生强化效应^[12,13]。

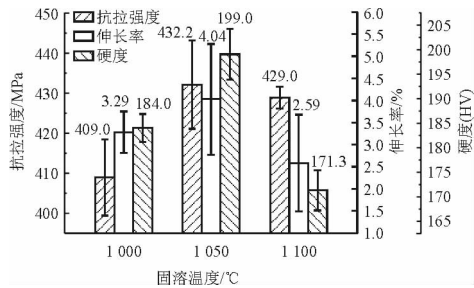


图 6 含 Nb 的 Cr17 不锈钢在不同固溶温度下的力学性能
Fig.6 Variation of mechanical properties of Cr17 stainless steel containing Nb at different solution temperatures

2.3 析出相分析

综合文献[14,15]以及平衡相图、显微组织和力学性能,选择固溶温度为 1 050 ℃,时效温度为 700 ℃,进行组织演变过程分析。表 4 为不同热处理后试样的萃取量和萃取物的质量分数。可以看出,在固溶过程中,萃取量逐渐增加(其中碳化物含量也将同步增加),而随着时效保温时间延长,萃取量逐渐减少,碳化物含量也逐渐减少。图 7 为试样萃取物的 XRD 分析结果。可以看出,在 1 050 ℃固溶后,随着保温时间增加,(Nb,Ti)C 碳化物含量逐渐增加。由于温度较高,抑制了 σ 相生

表 4 不同热处理后试样的萃取量和萃取物的质量分数

Tab.4 Mass fraction of extraction amount and extract in specimen after different heat treatment

试样的 取样时 间节点	1 050 ℃×15 min 固溶	1 050 ℃×30 min 固溶	1 050 ℃× 30 min 固 溶+700 ℃×20 min 时效	1 050 ℃× 30 min 固 溶+700 ℃×40 min 时效	1 050 ℃× 30 min 固 溶+700 ℃×60 min 时效
萃取量/mg	63.53	91.80	64.97	53.73	29.43
质量分数/%	0.82	1.20	0.82	0.69	0.67

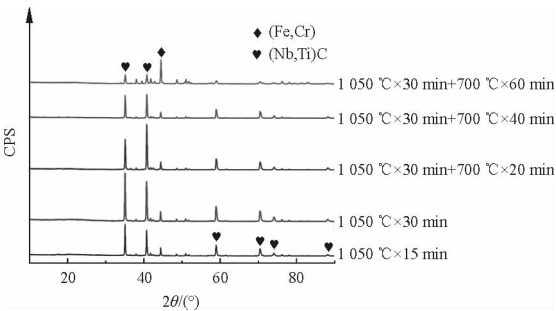


图 7 经不同热处理后试样的 XRD 结果

Fig.7 XRD results of specimens after different heat treatment

长^[16,17],此时(Fe,Cr)峰很矮,且无明显增长。在 700 ℃时效后,随着保温时间增加, σ 相增多,(Nb,Ti)C 衍射峰减弱。由于 Nb 和 Ti 均为强碳化物形成元素,与 C 的结合力大于 Cr,因此含 Nb、Ti 钢在铸造过程中会优先生成 MC 型碳化物,在时效过程中,Cr 在晶界大量富集,形成 σ 相。

2.4 组织演变

图 8 为试样最佳的热处理工艺曲线。试样由铸态加热至 1 100 ℃进行扩散退火,保温 2 h 后随炉冷却至室温,再加热至 1 050 ℃固溶,保温 30 min 后水冷快速冷却,最后再加热至 700 ℃时效 1 h 后水冷。

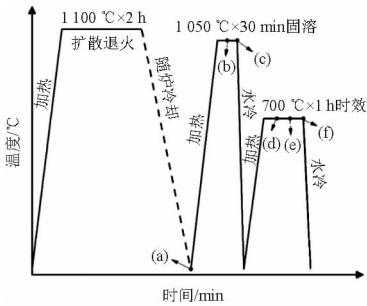


图 8 试样最佳热处理工艺曲线

Fig.8 The optimal heat treatment process curve for the samples

图 9 为工艺曲线上不同时间点(a-f)对应获取试样

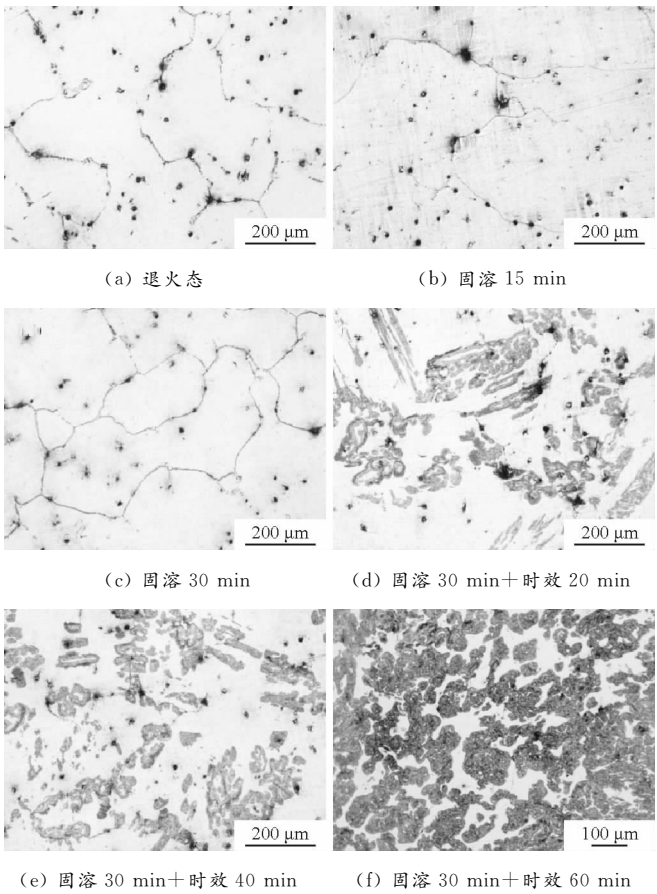


图 9 不同工艺处理后试样的显微组织

Fig.9 Microstructure of the samples after different heat treatment

及其显微组织,从图 7、图 9a~图 9c 可以看出,试样晶粒尺寸逐渐趋于均匀。随着保温时间延长,M(C,N)型析出相 TiN 含量逐渐增多,没有 σ 相析出。由图 9d~图 9f 可知,时效 20 min 时, σ 相在晶界和晶内形核,此时以针条状为主;时效 40 min 时,大量以点状形式析出,时效 60 min 时,针状和点状的 σ 相都已长大成条状、块状,且由于形核数多,针状 σ 相长大受到四周其他析出相的阻碍,逐渐由条状向块状转变,最终形成相贴紧密的片状 σ 相。经过 Image proplus 软件分别计算时效 20、40 和 60 min 后的析出相占比,分别为 31.02%、37.14% 和 73.81%,由此可见,在时效 40 min 内 σ 相主要以形核为主,时效 40 min 到 60 min 内, σ 相快速长大,减少了韧性较好的铁素体相,增加了硬而脆的 σ 相。

3 结 论

(1)随着固溶、时效过程进行,含 Nb 的 Cr17 不锈钢显微组织中析出相呈不同程度增多,主要为 σ 相和 M(C,N)型碳化物(Nb,Ti)C 和 TiN。

(2)随固溶温度升高,含 Nb 的 Cr17 不锈钢抗拉强度、伸长率及硬度先增大后减小,在 1 050 °C 固溶后时效,具有最佳的力学性能,抗拉强度为 432.2 MPa,伸长率为 4.04%,硬度(HV)为 199。

(3)在 1 050 °C 固溶和 700 °C 时效过程中,含 Nb 的 Cr17 不锈钢随着固溶保温时间的延长,M(C,N)型碳化物逐渐增加,经过时效处理,随时效保温时间延长,碳化物逐渐减少, σ 相逐渐增多。

参 考 文 献

- [1] DOOMRA A, SANDHU S S, SINGH B. Weldability studies of Al-Si 409 ferritic stainless steel thick plates using electron beam welding process[J]. International Journal of Manufacturing, Materials, and Mechanical Engineering, 2021, 11(2): 55-67.
- [2] AMBADEA S P, SHARMA A, PATIL B A P, et al. Effect of welding processes and heat input on corrosion behaviour of ferritic stainless steel 409M[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 41: 1 018-1 023.
- [3] 赵黎明. 微量元素硼对 1Cr17 不锈钢组织和性能的影响[D].兰州: 兰州理工大学, 2011.
- [4] 陈安忠, 王长波, 王珂, 等. 冷轧工艺对 443 铁素体不锈钢抗皱性能影响[J]. 中国冶金, 2021, 31(2): 84-89.
- [5] 赵天天, 滕铝丹, 金洋帆, 等. 适用于汽车排气歧管的含铌铁素体不锈钢的组织与力学性能[J]. 上海金属, 2020, 42(2): 63-68.
- [6] 李阳, 孙深, 何盼, 等. 铌钛稳定化对铁素体不锈钢夹杂物、组织及性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2021, 42(2): 66-73.
- [7] 党杰, 周鹏, 史洪源. Nb、Ti 对低铬铁素体不锈钢腐蚀性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(2): 147-150.

- [8] 王晓军, 徐博, 南宏强, 等. Nb 含量对 Cr20Ni80 合金组织和力学性能的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 2018, 38(6): 586-589.
- [9] 王俊海, 朱荣, 姚占山, 等. 不锈钢金相腐蚀剂的选择[J]. 四川冶金, 2016, 38(2): 60-63.
- [10] 姜方, 张孟昀, 王刚, 等. 热处理温度对含钼铁素体不锈钢 0Cr17Mo2S 组织及性能的影响[J]. 特殊钢, 2019, 40(4): 48-50.
- [11] 薄鑫涛. 铁素体不锈钢[J]. 金属热处理, 2019, 34(6): 9-12.
- [12] 晁代义, 徐仁根, 孙有政, 等. 850 °C 时效处理对 2205 双相不锈钢组织与力学性能的影响[J]. 材料导报, 2019, 33(S1): 369-372.
- [13] 高晓丹, 任学平, 李晶琨, 等. 时效工艺对 2205 双相不锈钢 σ 相析出行为的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 1-5.
- [14] 乔瑞芳. Ti、Nb 和 W 复合强化超纯铁素体不锈钢的时效析出行为研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2015.
- [15] 高晓丹, 任学平, 李晶琨, 等. 时效工艺对 2205 双相不锈钢 σ 相析出行为的影响[J]. 金属热处理, 2020, 45(10): 1-5.
- [16] 宾远红, 李培芬, 李志铮, 等. 不同固溶温度对双相不锈钢 σ 相析出及冲击韧性的影响[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(8): 136-141.
- [17] 王小勇, 黄乐庆, 王海波, 等. 固溶处理对双相不锈钢组织与性能的影响[J]. 金属热处理, 2018, 43(5): 101-105.

(编辑: 刘晨辉)

《特种铸造及有色合金》征稿启事

《特种铸造及有色合金》杂志, 是中国科学技术协会主管, 中国机械工程学会铸造分会和武汉机械工艺研究所共同主办的全国性科技期刊, 是对国内外公开发行的中文核心期刊, 中国科技论文统计与分析用刊, SA、CA、MA、AJ、Scopus 等国内外权威数据库及检索系统收录期刊, 并获得全国优秀科技期刊一等奖、国家期刊奖、新中国 60 年有影响力的期刊、湖北十大有影响力的自然学术期刊等。

本刊面向国内外广大科技工作者征稿, 征稿内容包括: 各种(黑色和有色合金)特种铸造方法、各种有色合金及复合材料的成形理论、工艺、设备、材料、测试与控制、计算机应用等方面的科技成果、生产技术和现场经验, 此外还包括各相关学科和交叉学科, 如挤压铸造(液态模锻)、半固态加工、新能源材料、电子封装、高熵合金、非晶合金(金属玻璃)、焊合、粉末冶金、合金化、热处理、表面处理等方面的学术和技术研究成果等。

《特种铸造及有色合金》杂志社

地址: 武汉市江岸区江大路 26 号

邮编: 430019

电话: 027-85358206, 85486024

传真: 027-85358127

投稿网址: www.special-cast.com

邮箱: tzzz@special-cast.com

