

# 固溶温度对 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢组织和耐蚀性能的影响

王永霞,汪雨佳,杭博,陈帅,李大胜

(蚌埠学院机械与车辆工程学院,安徽蚌埠 233030)

**摘要:**对 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢进行了 1 180℃~1 220℃ 的固溶处理。采用 XRD、OM、EDS 及电化学工作站研究了固溶温度对材料的显微组织和耐蚀性能的影响。结果表明:随固溶温度的升高,γ 相含量逐渐降低,Cr、Mo 和 Ni 在两相中的分布趋于均匀;Cr 和 Mo 在两相的分配系数  $K_{Cr}$  和  $K_{Mo}$  对材料的耐蚀性起主导作用, $K_{Cr}$  和  $K_{Mo}$  随温度的升高逐渐减小,材料的耐蚀性下降。

**关键词:**固溶处理;显微组织;γ 相; $K_{Cr}$ ; $K_{Mo}$ ;耐蚀性能

**中图分类号:**TG151.1

**文献标识码:**A

**文章编号:**1671-5322(2019)01-0001-05

双相不锈钢的显微组织由一定比例的铁素体(α 相)和奥氏体(γ 相)组成,并且两相中比例较少相含量不少于 30%<sup>[1]</sup>。一般而言,双相不锈钢组织中的铁素体相在很大程度上决定了不锈钢的强度和耐腐蚀性能,而其韧性和焊接性能主要取决于奥氏体相。不仅如此,双相不锈钢结构件在承受载荷时,组织中的奥氏体和铁素体两相能够交互转移负载,从而提高结构件的抗疲劳性能<sup>[2,3]</sup>。因此,合理的两相比比例有利于双相不锈钢力学性能和耐蚀性能的提高。赵晖等人<sup>[4]</sup>对 0Cr25Ni6Mo3CuN 双相不锈钢进行了 1 020℃~1 140℃ 范围内的固溶处理,发现经 1 060℃ 固溶处理的双相不锈钢组织中两相比比例接近 1:1,此温度下的双相不锈钢抗点蚀性能最优。白于良<sup>[5]</sup>对 22%Cr 双相不锈钢进行了 1 040℃、1 120℃ 及 1 220℃ 的固溶处理,发现双相不锈钢随着固溶处理温度的升高,奥氏体相比比例降低,材料的冲击韧性降低,在固溶温度为 1 040℃ 时,组织中两相比比例较均衡,材料的冲击韧性好。陈红艳<sup>[6]</sup>对双相不锈钢进行了 950℃、1 000℃、1 050℃、1 100℃ 和 1 150℃ 保温 2 h 的固溶处理,发现组织中的奥氏体相随着温度的升高逐渐减少,力学性能和耐点蚀性能随固溶温度升高呈现出先增大后减小的趋势,经 1 050℃ 固溶温度处理后,组织

中两相的比例接近 1:1,双相不锈钢的综合性能最好。Li Jun 等人<sup>[7]</sup>研发了一组高 Mn、高 N 的双相不锈钢 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N,发现此类型的双相不锈钢在两相体积分数接近相等时,具有优良的抗腐蚀性能和综合力学性能,固溶温度从 1 050℃ 升高到 1 300℃ 时,奥氏体的体积分数在 38%~55% 范围内变化。综上所述,固溶温度会改变双相不锈钢中奥氏体和铁素体两相的比例,当两相比比例接近 1:1 时,双相不锈钢具备良好的力学性能和优异的耐蚀性能。目前关于双相不锈钢两相比比例与性能之间关系的研究较多,但是单纯依照两相比比例来评估双相不锈钢的力学性能和耐蚀性能是不全面的,这是因为在同一种钢中,随固溶温度的变化,不仅相比比例会发生变化,还会产生其他相的析出和溶解以及合金元素的重新分配等复杂问题,这些因素都会影响双相不锈钢的性能。因此开展这方面的研究,对工程应用及开发高性能双相不锈钢材料具有重要的意义。

本文以高 Cr、高 N 的 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢为实验对象,研究了固溶温度对双相不锈钢两相比比例的影响和合金元素在两相中的分配情况,探讨了高氮高合金钢的微观组织与耐蚀性能之间的关系,为实际应用中提供了理论依据。

收稿日期:2018-08-08

基金项目:蚌埠学院自然科学基金项目(2018ZR02)

作者简介:王永霞(1984—),女,甘肃天水人,助教,硕士,主要研究方向为特种金属材料。

## 1 实验方法

实验采用 316L 不锈钢、钼铁、金属铬、镍板、氮化铁等材料,在 35 kW/8 kg 的中频感应电炉中熔炼,经过排渣除气后,在温度为 1 628 °C 时浇注到烘干后的熔模模型中,在冒口表面覆盖一层保温剂,熔模模型底部用湿沙掩埋,在合金凝固及冷却过程中不断地向熔模模型表面洒水,以减少钢液在液态的停留时间,从而减少  $N_2$  溢出的倾向。对冷却后的材料进行化学成分测试,其结果如表 1 所示。

表 1 制备的 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢化学成分  
Table 1 Chemical composition of 0Cr32Ni7Mo3N DSS

元素	比例/%
C	0.017
Si	0.78
Mn	0.78
P	0.031
S	0.021
Ni	7.17
Cr	32.71
Mo	3.4
N	0.51
Fe	Bal.

采用 SX-10-13 型箱式电阻炉将浇铸试样分别进行 1 180 °C、1 200 °C 和 1 220 °C 保温 2 h 后水冷的固溶处理。采用 X'Pert 型 X 射线衍射仪 (XRD) 分析试样中的物相, XRD 靶材采用钴靶,扫速设定在 2°/min, 2 $\theta$  角度范围设定在 20° ~ 120°。试样经 Murakami 试剂侵蚀后再用 Olympus XJP-300 型光学电子显微镜观察显微组织。采用 Phoenix-60s 型能谱仪 (EDS) 对双相不锈钢进行两相化学元素含量的分析。采用 CHI650C 电化学工作站测量试样的极化曲线。电极系统采用标准三电极体系。试样作为工作电极 (WE), 对电极 (CE) 采用铂电极, 参比电极 (RE) 采用饱和甘汞电极 (SCE)。实验所用溶液为 3.5% NaCl 溶液。初始电位设为 -0.8 V, 扫描速度设为 5 mV/s, 扫至 +1.2 V 结束。极化曲线测定结束后, 用 Murakami 试剂对试样表面进行轻微刻蚀, 观察试样腐蚀形貌。

## 2 实验结果与分析

图 1 为经不同固溶温度处理的 0Cr32Ni7Mo3N

双相不锈钢试样的 XRD 谱。从图中可知, 经不同固溶温度处理后的材料, 显微组织仍由  $\alpha$  和  $\gamma$  两相组成, 随着温度的升高,  $\alpha$  相峰和  $\gamma$  相峰的强度发生变化, 说明两相含量随着固溶温度的升高而发生变化, 材料经 1 180 °C、1 200 °C 和 1 220 °C 固溶处理后并无其他新相析出。

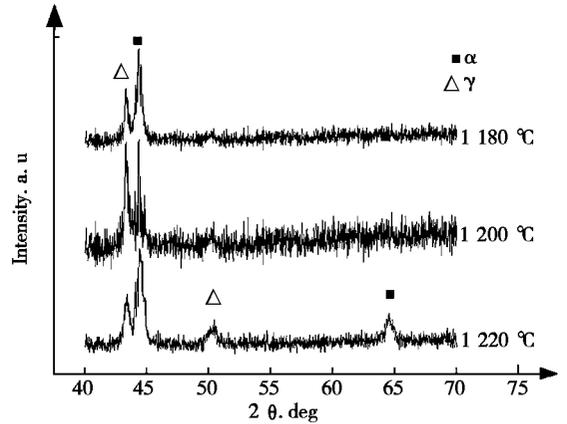
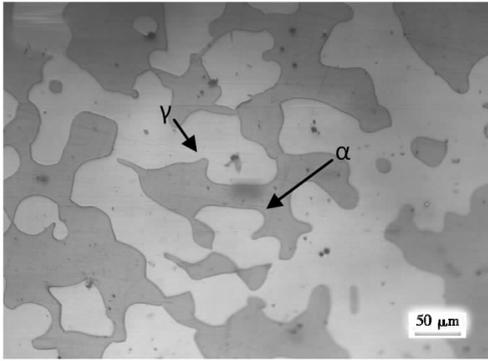


图 1 不同温度固溶处理的特级双相不锈钢 XRD 谱  
Fig. 1 Partial XRD patterns of HDSS with different solution treatment

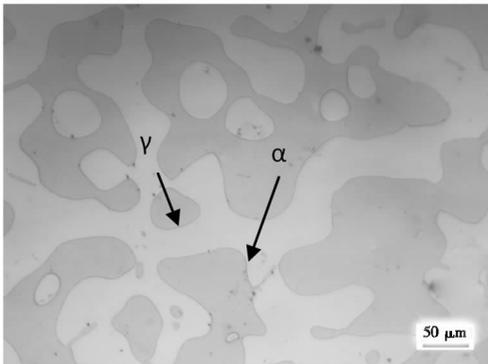
图 2 为固溶处理后试样的显微组织像。黑色基体组织为富 Cr 的  $\alpha$  相, 白色无规则岛状组织为贫 Cr 的  $\gamma$  相。采用图像分析软件对 3 种试样组织中  $\gamma$  相体积分数进行测量, 结果如表 2 所示, 随着固溶温度的升高,  $\gamma$  相含量逐渐降低。

用 EDS 分析  $\alpha$ 、 $\gamma$  相中合金元素的含量, 并采用合金元素分配系数  $K_M$  来表示其在两相中的分布, 表达式为:  $K_M = M_\alpha / M_\gamma$  [8]。其中:  $M_\alpha$  为合金元素在  $\alpha$  相中的含量;  $M_\gamma$  为合金元素  $M$  在  $\gamma$  相中的含量。

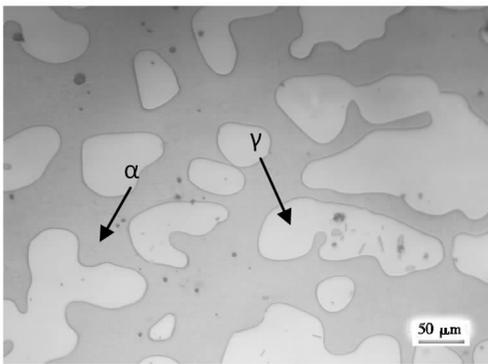
由表 3 可知, 合金元素分配系数随着固溶温度的变化而发生变化。随着温度的上升  $K_{Ni}$  升高,  $K_{Cr}$  和  $K_{Mo}$  逐渐减小。在双相不锈钢中, Ni 是  $\gamma$  相形成元素, 温度的升高会导致其向  $\gamma$  相扩散, 随着  $\gamma$  相含量降低,  $K_{Ni}$  逐渐增大。Cr 是形成  $\alpha$  相的主导元素, 同时它与 Ni 起综合作用, 使得组织中的两相保持一定比例, 在 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢中其含量远远高于其他合金元素, 温度的升高, 有利于 Cr 扩散速率加快, 原先  $\alpha$  相中 Cr 要扩散一部分到  $\gamma$  相中以利于形成新  $\alpha$  相, 使得  $K_{Cr}$  表现出下降趋势。Mo 元素的扩散能力比 Cr 元素强, 但其对形成  $\alpha$  相不起主导作用, 随着温度升高 Mo 有利于向  $\alpha$  相扩散。  $\alpha$  相增多, Mo 的平均含量降低,  $K_{Mo}$  减小。由此可知, 随固溶温度



a 1 180 °C



b 1 200 °C



c 1 220 °C

图 2 经不同温度固溶处理后的材料的显微组织

Fig. 2 Microstructures of materials after different temperature solution treatments

表 2 固溶温度对  $\gamma$  相含量的影响

Table 2 Effect of solution treatment temperature on  $\gamma$  amount of 0Cr32Ni7Mo3N HDSS

样本	$\gamma$ 相/%
Gr-1180	51.9
Gr-1200	51.1
Gr-1220	49.8

表 3 合金元素在两相的分配系数

Table 3 Distribution coefficients of alloy elements in 0Cr32Ni7Mo3N DSS

样本	$K_{Cr}$	$K_{Ni}$	$K_{Mo}$
Gr-1180	1.21	0.68	1.52
Gr-1200	1.17	0.69	1.22
Gr-1220	1.16	0.72	1.03

的升高,合金元素 Cr、Mo 和 Ni 在两相间的分配趋于均匀。

### 3 固溶温度对耐蚀性的影响

图 3 为 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。由图可知,经不同温度固溶处理后试样的极化曲线形状相似,图中 a 点为阴极极化曲线和阳极极化曲线的交点,对应的电位是试样的自腐蚀电位。bc 段对应的是钝化区,钝化区宽度约为 1.4 V,表明 3 种试样在 3.5% NaCl 溶液中都有较好的钝化能力。进入钝化区后,腐蚀电流密度受腐蚀电位的影响变小,腐蚀电流密度保持在一个较低的水平,且随着电位的增加缓慢增加。当极化曲线过了 c 点电位后,腐蚀电流密度快速增加,c 点为击穿电位  $E_b$ ,此时试样表面发生了稳态点蚀破坏,钝化膜的腐蚀速率大于其形成速率,钝化膜发生破裂及溶解,试样表现出点蚀特征。一般认为,点蚀击穿电位  $E_b$  越正,金属对点蚀的敏感性越小。由表 4 数据可知,随着固溶温度的升高, $E_b$  值都呈现出先下降后升高的趋势,Gr-1200 试样的  $E_b$  值较小,表明试样经 1 200 °C 固溶处理后发生点蚀击穿倾向性最大。但  $E_b$  值通常不能判定材料在溶液中的实际腐蚀速率<sup>[1]</sup>。实际上试样在溶液中的腐蚀是一种涉及电子迁移的电化学过程<sup>[9]</sup>,发生腐蚀的本质是形成了腐蚀原电池,决定金属耐蚀性的主要因素不是原电池的电动势大小,而是极化作用的大小。因此,可以借助电子迁移的多少(腐蚀电流密度  $I_{corr}$ )来衡量耐蚀程度,腐蚀电流密度作为材料在溶液中的实际腐蚀速率能更准确的评价材料的耐蚀性能。由表 4 数据可知,随着,随着固溶温度的升高,腐蚀电流密度升高,材料耐蚀性逐渐下降,经 1 220 °C 固溶处理试样耐蚀性最差,经 1 180 °C 固溶处理试样的  $I_{corr}$  值最小,仅为  $0.218 \mu A/cm^2$ ,耐蚀性最好。曲线经过击穿电位  $E_b$  后,进入过钝化区后(cd 段),腐蚀电流密度在 c 点附近呈现缓慢增加现象,并不是突然增大,这

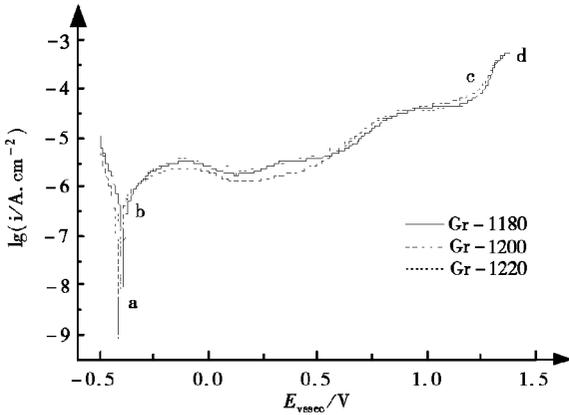


图 3 试样在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线  
Fig.3 Polarization curves of specimens in 3.5% NaCl solution

表 4 试样的极化曲线参数

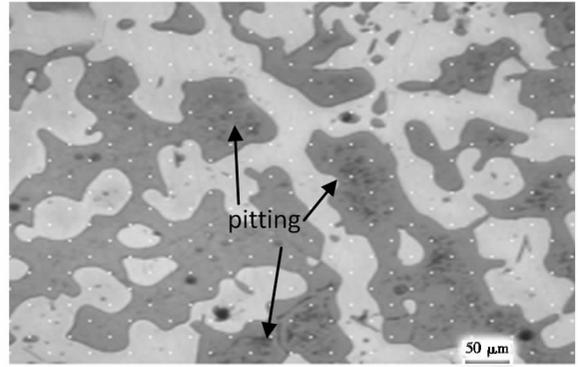
Table 4 Test parameters of the potentiodynamic polarization curves of specimens

样本	击穿电位 $E_b/V$	腐蚀电流密度 $I_{corr}/(\mu A \cdot cm^{-2})$
Gr-1180	1.25	0.218
Gr-1200	1.16	0.245
Gr-1220	1.18	0.323

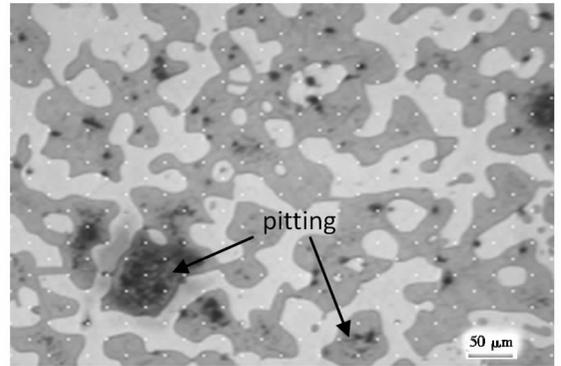
说明 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢的点蚀是因为表层吸附溶液中的  $Cl^-$  加速局部钝化膜溶解。

图 4 为 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢试样点蚀形貌。从图中可知,试样表面的腐蚀坑均出现在黑色区域( $\alpha$  相区),且耐点蚀性随着固溶温度升高逐渐下降。经 1 220  $^{\circ}C$  固溶处理试样表面蚀坑数量多,尺寸大,说明其耐蚀性差;Gr-1180 试样表面蚀坑尺寸最小,表明此固溶温度下的试样具有良好的耐蚀性;Gr-1200 试样表面虽然蚀坑尺寸大,但数量少,说明 Gr-1200 试样的耐蚀性比 Gr-1220 试样的好。从点蚀形貌可以看出试样的耐蚀性与极化曲线所测结果一致。

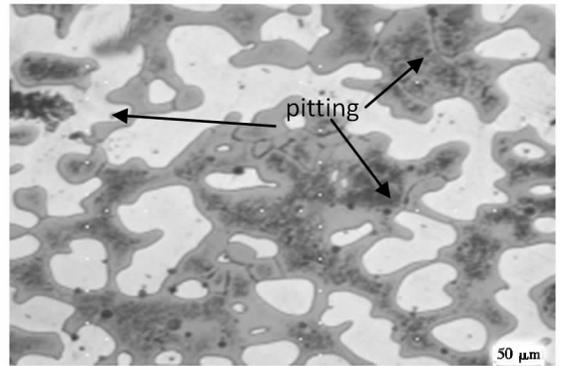
众所周知,在氯化物环境中,影响孔蚀的主要合金元素是 Cr、Mo 和 N。而 Ni 在双相不锈钢中的主要作用是控制组织,与耐腐蚀性问题关系不大。纵观腐蚀形貌,所有试样点蚀破坏主要集中在  $\alpha$  相内,显然  $\gamma$  相点蚀抗力优于  $\alpha$  相,这是由于在 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢中, $\gamma$  相中溶解有大量的 N,N 的存在提高了  $\gamma$  相的抗点蚀能力<sup>[10]</sup>,点蚀首先发生在  $\alpha$  相内。文献[1]也认为,在 N 含量少于 0.039% 的双相钢中,点蚀发生在  $\gamma$  相内,N 含量超过 0.14% 时,点蚀首先发生在  $\alpha$  相内。本实验材料为高氮钢,N 对提高  $\gamma$  相耐孔蚀抗力作用显著。



a 1 180  $^{\circ}C$



b 1 200  $^{\circ}C$



c 1 220  $^{\circ}C$

图 4 经不同温度固溶处理试样的点蚀形貌  
Fig.4 Pitting morphologies of the specimens after different temperature solution treatments

根据前面分析,固溶处理过程中富 Cr 和 Mo 的  $\alpha$  相中的 Cr 和 Mo 会向  $\gamma$  相发生转移,形成新的  $\alpha$  相。这有利于 Cr 和 Mo 在两相中的均匀化分布,减少贫 Cr 区的形成。随着固溶温度升高,Cr 和 Mo 在两相的差值减小,使得相间电位差变小,钝化膜均一性和稳定性变好<sup>[11]</sup>。从理论上而言,这会导致材料整体耐蚀能力提高,但对双相不锈钢的局部腐蚀而言,钢的耐蚀能力取决于孔蚀抗力差的相。显然, $\alpha$  相的孔蚀抗力远远低于  $\gamma$

相,  $\alpha$  相的耐蚀能力决定了双相不锈钢的耐蚀性。

在不锈钢中 Cr 对耐蚀性起主导作用,这是由于 Cr 能在双相不锈钢表面形成一层钝化膜,降低双相不锈钢的腐蚀电流密度<sup>[12]</sup>。Cr 含量越高,形成的覆盖于双相不锈钢表面的钝化膜越稳定,使材料不易遭受腐蚀破坏。在经 1 180 °C 固溶处理的试样中,Cr 在两相的分配系数  $K_{Cr}$  最大,表明 Cr 在  $\alpha$  相的含量大于  $\gamma$  相,这有利于耐蚀薄弱区的  $\alpha$  相耐蚀性的提高。Cr 含量越高越能增强钝化膜破坏后的修复能力,使双相不锈钢腐蚀破坏处再次钝化。正是由于 Cr 在 Gr-1180 试样的  $\alpha$  相中含量高,当  $\alpha$  相发生腐蚀时,表面迅速形成一层含 Cr 的氧化膜,使得  $\alpha$  相的抗点蚀能力提高。另外,不锈钢发生腐蚀时,金属离子会水解产生  $H^+$  离子,与不锈钢中分解出来的 N 发生反应生成  $NH_4^+$  并消耗掉部分  $H^+$ ,阻止了蚀坑内 pH 值降低<sup>[13]</sup>。而钝化膜中的  $MoO_2$  在低 pH 值的含  $Cl^-$  的溶液中,钝化膜会破裂生成活性的金属面,产生游离的  $MoO_4^{2-}$ ,与  $NH_4^+$  形成高机动性离子四处移动,吸附在孔蚀坑周围,形成钝化膜外

层<sup>[14]</sup>,抑制了金属的再溶解,提高钢的抗孔蚀性。Mo 在两相的分配系数  $K_{Mo}$  在经 1 180 °C 固溶处理的试样中最大,Mo 和 N 对  $\alpha$  相的钝化膜的协同保护能力强,试样的耐蚀能力高,随着固溶温度的升高, $K_{Cr}$  和  $K_{Mo}$  变小, $\alpha$  相腐蚀抗力下降,材料的耐蚀性下降。

## 4 结论

本文对 0Cr32Ni7Mo3N 双相不锈钢试样进行了 1 180 °C、1 200 °C 和 1 220 °C 保温 2 h 后水冷的固溶处理,采用 XRD、OM、EDS 及电化学工作站研究了固溶温度对材料的显微组织和耐蚀性能的影响。得出了以下结论:(1) 试样经不同温度固溶处理后, $\alpha$  相和  $\gamma$  相含量发生变化,组织中无其他新相析出。(2) 随固溶温度的升高, $\gamma$  相含量逐渐降低,Cr、Mo 和 Ni 在奥氏体和铁素体两相中的分布逐渐变得均匀。(3) Cr 和 Mo 在两相的分配系数  $K_{Cr}$  和  $K_{Mo}$  对材料的耐蚀性起主导作用,随着固溶温度的升高,Cr 和 Mo 在  $\alpha$  相中的含量降低,材料的耐蚀性逐渐下降。

## 参考文献:

- [1] 吴玖. 双相不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
- [2] VOGT J B. The fatigue properties of duplex stainless steels; Role of microstructure[J]. Key Engineering Materials, 2008, 378-379:101-114.
- [3] VOGT J B, MASSOL K, Foct J. Role of the microstructure on fatigue properties of 475 °C aged duplex stainless steels[J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(6):627-633.
- [4] 赵晖,徐玲. 热处理对双相不锈钢的组织 and 腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术,2009,21(3):288-290.
- [5] 白于良. Mn 对 22% Cr 节 Ni 型双相不锈钢时效析出行为的影响研究[D]. 昆明:昆明理工大学,2017.
- [6] 陈红艳. 固溶处理及 Mn、Si、RE 对双相不锈钢组织和性能的影响[D]. 哈尔滨:哈尔滨理工大学,2012.
- [7] LI Jun, XU Yulai, XIAO Xueshan, et al. A New Resource-saving High Manganese and Nitrogen Super Duplex Stainless Steel 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N[J]. Materials Science and Engineering A 2009, 527:245-251.
- [8] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题[M]. 北京:冶金工业出版社,2006.
- [9] 巴德 阿 J, 福克纳 拉 R. 电化学方法原理和应用[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [10] LOTHONGKUM G, WONGPANYA P, MORITO S, et al. Effect of nitrogen on corrosion behavior of 28Cr - 7Ni duplex and microduplex stainless steels in air - saturated 3.5wt% NaCl solution. Corrosion Science, 2006,48:137-153.
- [11] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京:化学工业出版社,2001.
- [12] JANG Y, SON J, KIM S. Effect of different Cr contents on tensile and corrosion behaviors of 0.13 Pct N-Containing CD4MCU cast duplex stainless steels[J]. Metallurgical and Materials transactions A; Physical Metallurgy and Materials Science. 2004,35(11):3431-3438.
- [13] 向红亮,黄伟林,刘东,等. N 含量对 29Cr 铸造超级双相不锈钢组织及性能的影响[J]. 金属学报,2010,46(3):304-310.
- [14] CLAYTON C R, HALADA G P, KEARNS J R. Passivity of high-nitrogen stainless alloys; the role of metal oxyanions and salt films[J]. Materials Science and Engineering. 1995, A198(1-2):135-144.