

镍含量对高碳铁素体不锈钢铸态组织及腐蚀性能的影响

梁小凯¹, 窦为学²

(1. 钢铁研究总院工程用钢所, 北京 100081; 2. 敬业钢铁有限公司, 河北石家庄 050400)

摘要: 采用光学显微镜、扫描电镜、显微硬度计、Thermal-calc热力学软件等设备和腐蚀试验, 研究了镍含量对高碳铁素体不锈钢Cr30A铸态组织及耐腐蚀性能的影响。铸态组织分析结果表明, 当镍含量低于1.5%时, 可以得到铁素体+离异共晶铬系碳化物组织; 镍含量高于2.0%时, 可以得到铁素体+铁素体/铬系碳化物共析团的组织类型。耐腐蚀试验表明, 由于相界面及贫铬区减少, 含铁素体+离异共晶铬系碳化物合金的耐腐蚀性能显著优于含铁素体+铁素体/铬系碳化物共析团的合金。

关键词: 高碳铁素体不锈钢; 铸态组织; 镍含量

作者简介:

梁小凯(1978-), 男, 博士, 高级工程师, 主要从事耐磨钢研究。E-mail: liangxk@sina.com

通讯作者:

窦为学, 男, 正高级工程师。E-mail: 15030896666@126.com

中图分类号: TG260

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

06-0700-06

基金项目:

国家重点研发计划资助项目(2017YFB0305100)子课题(2017YFB0305101)。

收稿日期:

2021-04-03 收到初稿,

2021-05-11 收到修订稿。

湿法磷酸生产过程复杂, 采取的生产方法和工艺也各不相同, 加上磷矿来源各异, 对设备造成形式多样的腐蚀磨损。尽管情况不太相同, 但是主要工作环境为80~110℃的高温高腐蚀介质(高浓度 $H_3PO_4+H_2SO_4+Cl^-+F^-$)及坚硬的矿石固相物^[1-2]。因此磷矿渣浆泵的过流部件材料要求既耐输送介质中固相物的磨粒磨损, 又耐氯离子、氟离子等元素的高温腐蚀, 其中叶轮、护板对耐蚀性的要求比耐磨性更高。叶轮及护板等工件的失效以高速运行下的叶轮在料浆中的磨蚀为主, 而且随着输送料浆离子浓度及温度的提高, 对腐蚀性能的要求也越高。国内学者更多关注材料的耐腐蚀性能, 材料的设计也多以提高材料耐腐蚀性能同时保障材料具有一定的耐磨性能为目标。耐蚀合金和不锈钢就成为湿法磷酸设备的主要材料, 典型材料为超级双相不锈钢材料CD4MCu(00Cr25Ni6Mo3CuN, 美标牌号UNS S32550)。随着技术水平的发展, 磷矿渣浆泵过流部件的材质CD4MCu耐磨蚀性无法满足高寿命渣浆泵的要求, 逐步发展到耐腐蚀性和耐磨性更好的高硬度铁素体不锈钢耐磨材料Cr30A^[3-4]。

Cr30A是在法国HS公司Cr30(Fe30%CrMo)基础上发展起来的一种中碳高铬双相铁素体不锈钢, 一般铸态下直接服役, 基体是铁素体加铬系碳化物, 由于碳含量和铬含量(大于30%)较高, 基体中铬系碳化物的体积分数可以达到25%; 高硬度的铬系碳化物以离异共晶的形式弥散分布于基体中, 可以大幅提升基体的抗磨粒磨损性能, 同时兼具良好的耐蚀性, 寿命较CD4MCu可提高5倍以上。但是Cr30A组织敏感性较强, 如控制不好, 极易出现共析组织, 导致腐蚀磨损性能显著下降^[5-6]。针对上述问题, 本试验重点研究镍含量对Cr30A铸态组织及腐蚀性能的影响规律。

1 试验材料及方法

为了研究镍含量对Cr30A组织及腐蚀性能的影响规律, 试验材料选用某工厂工业化生产余料, 为该厂熔炼3炉不同镍含量的试验钢。化学成分如表1所示。

使用FeCl₃+HCl水溶液侵蚀试样组织, 采用光学显微镜和扫描电镜观察试验样品的铸态组织。硬度试验在显微硬度计上进行, 检测不同区域的显微硬度。腐蚀试验

在腐蚀试验室进行, 试验室配置 $H_3PO_4+H_2SO_4+Cl+F$ 溶液, 试验温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$, 检测试样腐蚀前后质量, 通过失重法测量腐蚀速率。

2 试验结果

2.1 试验钢的凝固组织

图1为A样品金相及SEM组织。图中, 白色基体组织为铁素体, A样品黑色部分为铁素体和铬系碳化物的混合组织(图1d示出图1c白色片状相的EDX能谱, 图1b黑色片与图1c的白色片对应), 成片层状形态, 片层间距约为 $0.1\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。基体铁素体与铁素体/铬系碳化物共析团成树枝晶形态, 共析团在凝固末期枝晶间隙溶质富集处形成。凝固转变过程应首先为 $L\rightarrow\delta$, 随温度的降低, 枝晶间的剩余液相转变为 γ , 并成包晶形态, 相变过程为 $L+\delta\rightarrow\gamma$; 随后冷却过程中, γ 相分解为 α +铬系碳化物的共析团。

图2为B和C样品不同放大倍数的金相组织。如图所示, B与C样品金相组织类型基本一致, 均为铁素体+铬系碳化物结构, 明显异于A样品。白色基体组织为铁素体, 铬系碳化物呈仿晶界的链状结构, 宽度约为 $2\sim 5\ \mu\text{m}$, 长度从数微米到几十微米不等; 这种组织形态为典型的离异共晶组织, 凝固相变过程为 $L\rightarrow\alpha$ +铬系碳化物。表2给出了B样品不同位置硬度测试结果。由表2可以看出, B/C样品铁素体区域硬度约为HV240, 铬系碳化物区域硬度约为HV900, 基体硬度约为HV350, 为铁素体组织与铬系碳化物机械混合组织的平均水平。经统计, 铬系碳化物的体积分数约为 $18\%\sim 25\%$ 。

2.2 试验钢腐蚀性能对比

表3为在设定腐蚀环境下($H_3PO_4+H_2SO_4+Cl+F$ 溶液), 试验温度 $105\text{ }^\circ\text{C}$, 通过失重法测量不同样品的腐

表1 不同Ni含量Cr30A化学成分
Table 1 Chemical composition of Cr30A with different Ni content

试验编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	$w_B/\%$
A	1.14	0.52	1.09	0.022	0.020	30.92	1.8	1.38	2.3	
B	0.94	1.79	0.79	0.023	0.009	32.82	0.91	0.23	2.2	
C	1	1.65	0.57	0.025	0.012	31.52	0.52	0.21	1.75	

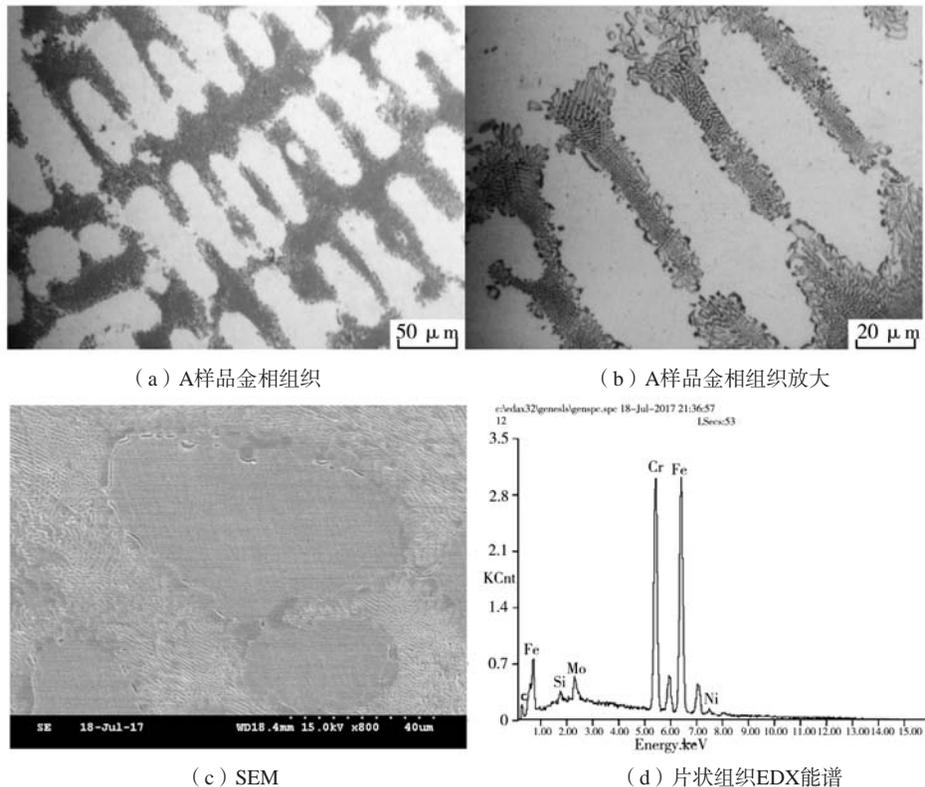


图1 A样品金相组织及SEM照片

Fig. 1 Microstructure (a, b) and SEM image (c) and EDX analysis (d) of sample A

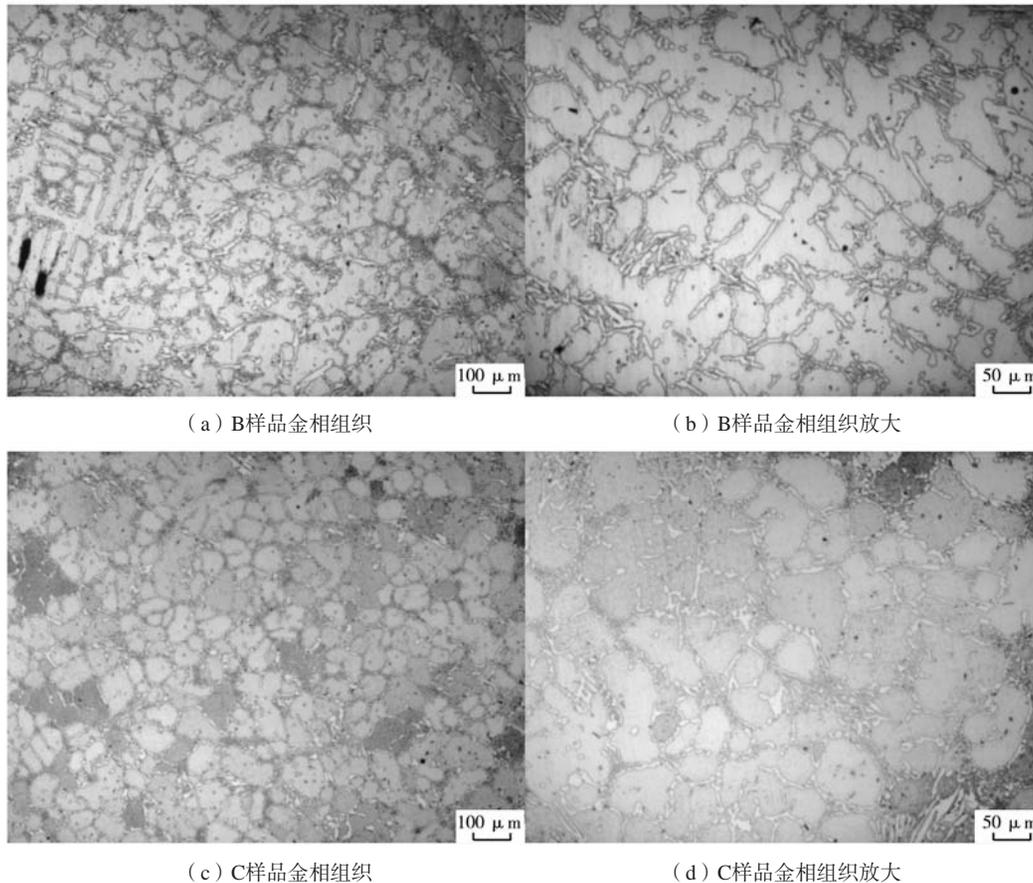


图2 B、C样品金相组织

Fig. 2 Microstructures of samples B and C

蚀速率。尽管镍是提高耐腐蚀性的元素，但是由于组织形态的不同，镍含量较低的样品B和C的耐腐蚀性能显著优于样品A；当镍含量低于1.5%时，随着镍含量的降低，腐蚀性能变化不明显。由于A样品发生共析反应，极细的片层大幅增加了基体不同组织间的相界面面积，同时贫铬区比例也显著增加，这可能是A样品腐蚀性能大幅降低的主要原因^[7-8]。由此可见，含铁素体+离异共晶铬系碳化物合金的腐蚀性能显著优于含铁素体+F/铬系碳化物共析团合金的腐蚀性能。

3 分析与讨论

采用Thermal-calc热力学软件计算了材料平衡凝固过程的相变规律，如图3所示。试验材料平衡熔点（凝固点）1 420 ℃左右，先析出相为 δ 相（高温铁素体）。当镍含量小于4%时，在1 290 ℃左右时发生共晶反应， $L \rightarrow \delta + Cr_{23}C_6$ ；当镍含量低于1.5%时，高温凝固组织会保留到室温，最终形成如图2所示的铁素体+离异共晶铬系碳化物组织；当镍含量在1.5%到4%时， δ 相在某个温度会转变为 γ 相，随温度的降低， γ 会发生共析反应，分解成 α +铬系碳化物，最终得到铁素

体+离异共晶铬系碳化物组织+F/铬系碳化物共析团组织。当镍含量大于4%时，在1 290 ℃左右时发生包晶反应，相变过程为 $L + \delta \rightarrow \gamma$ ；随后冷却过程中， γ 相

表2 B样品不同位置硬度测试结果

Table 2 B sample hardness testing results at different positions

试样	B样品基体	微区基体区域	碳化物区域
显微硬度 (载荷: 25 g)	371.19	215.37	525.68
	347.96	245.87	1 459.69
	354.89	254.51	667.17
	353.11	241.63	706.45
	325.32	258.90	1 035.61
平均值	350.49	243.26	878.92

表3 Cr30A样品腐蚀率对比

Table 3 Comparison of corrosion rate for Cr30A samples containing Ni

材质	介质	温度/℃	时间/h	年腐蚀率/mm
A	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄ +Cl ⁻ +F ⁻	105	21	16.21
B	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄ +Cl ⁻ +F ⁻	105	21	3.31
C	H ₃ PO ₄ +H ₂ SO ₄ +Cl ⁻ +F ⁻	105	21	3.01

发生共析反应，分解为 α +铬系碳化物的共析团，可以得到如图1所示的铁素体+F/铬系碳化物共析团组织^[9]。随温度的降低，不稳定的 $Cr_{23}C_6$ 会部分转变为 Cr_7C_3 或 Cr_3C_2 等铬系碳化物，最终形成 $Cr_{23}C_6$ 和 Cr_7C_3 及 Cr_3C_2 碳化物的混合组织^[10]。根据计算^[11]，在室温范围内，铬系碳化物析出总量摩尔体积约为22%，考虑到铬系碳化物的理论密度约为 7 g/cm^3 ，因此理论体积分数约为25%左右，与实际组织观测结果基本接近^[12]。

图4为不同镍含量Cr30A材料平衡态性质图。可以看出，当镍含量为1%的时候，没有奥氏体相形成；当镍含量为2%时，在冷却过程中出现奥氏体相，并且随着镍含量的增加，奥氏体相区域逐渐扩大；当镍含量为4%时，奥氏体相的开始形成温度达到液相和铬系碳化物相的共晶反应温度，干扰并抑制了离异共晶反应，液相和铬系碳化物相的共晶反应被包晶反应（ $L+\delta\rightarrow\gamma$ ）取代。

平衡凝固过程是指在凝固过程中固相和液相始终保持平衡成分，即冷却时的整体成分分别沿着固相线和液相线变化，这种凝固方式一般是在非常慢的冷却

速度下才能实现，钢液的实际凝固过程是不平衡凝固过程，固相中溶质元素不可能达到平衡成分。因此，固相中溶质元素含量远低于平衡凝固时的溶质含量。根据经典的固相无扩散，液相充分扩散均匀混合的溶

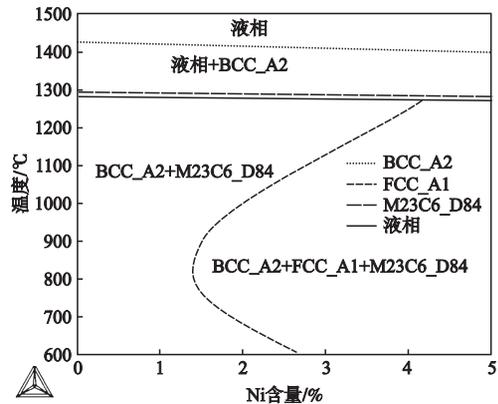


图3 Cr30A材料凝固过程平衡态相图
Fig. 3 Phase diagram of equilibrium state during solidification for Cr30A alloy

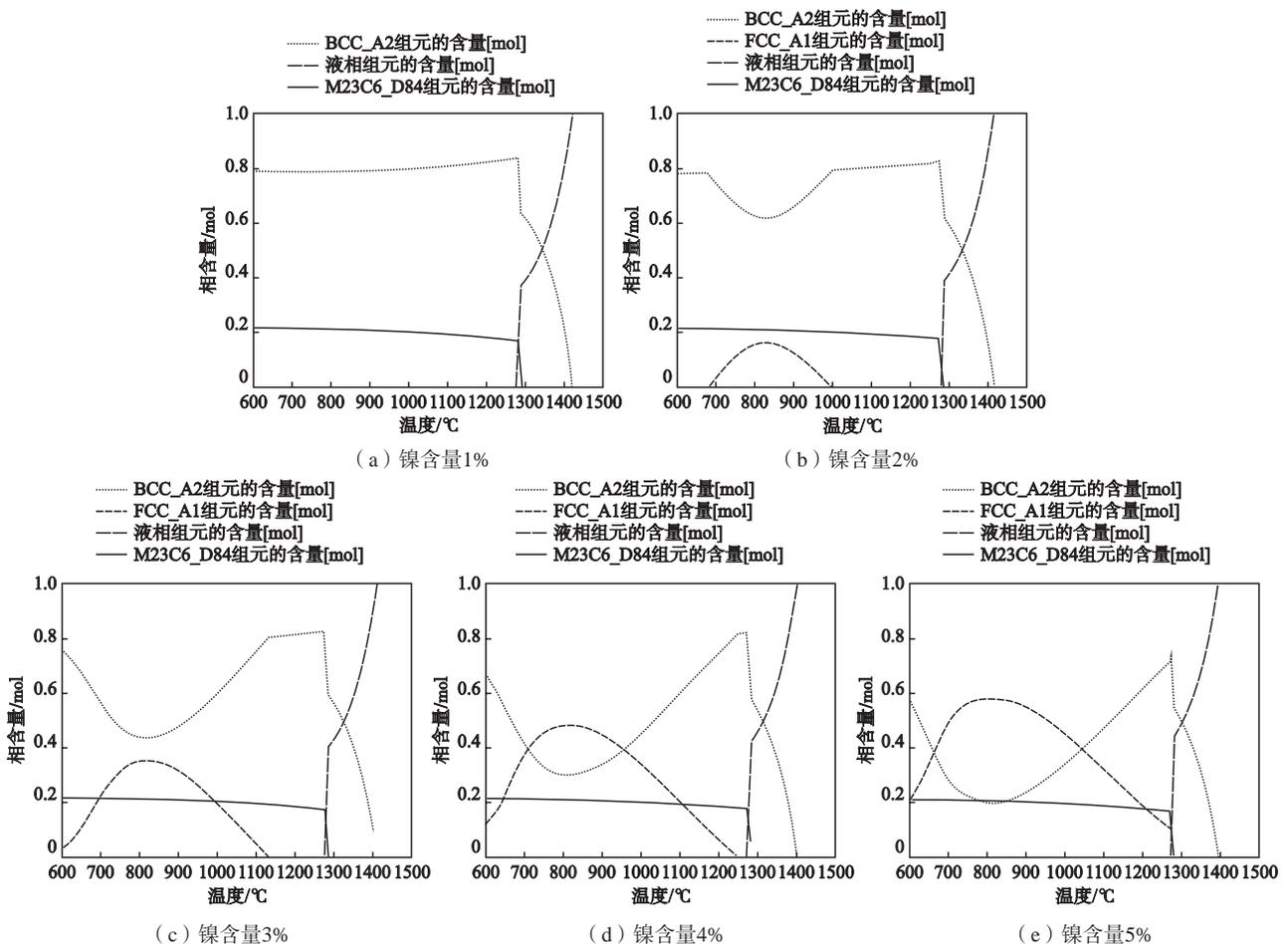


图4 不同镍含量Cr30A平衡态性质图
Fig. 4 Phase content versus temperature for Cr30A alloy with different amounts of nickel

质再分配模型 (Scheil方程)^[13], 通过Thermo-Calc软件中的Scheil凝固分析程序计算的凝固过程中镍元素的偏析行为如图5所示。

在平衡凝固过程中, 元素可以充分扩散, 随温度降低, 先析出铁素体相比例逐步增加, 镍元素在液相中逐步富集; 在1 290 °C附近, 随铬系碳化物的析出, 镍元素富集速度提高, 液相中最高镍元素含量约为2.3%; 但在非平衡凝固过程中, 随铬系碳化物析出, 镍元素偏析程度很快可以达到3.7%左右, 因此诱发包

晶反应 ($L + \delta \rightarrow \gamma$), 而铬系碳化物的析出被抑制, 基体中液相、高温铁素体相、奥氏体相及铬系碳化物四相共存; 随温度的继续降低, 奥氏体相发生共析反应, 形成铁素体和铬系碳化物的共析团; 尽管镍含量2%时, 在平衡凝固过程中不会触发包晶反应, 但由于非平衡凝固中元素偏析的影响, 而形成伪包晶组织, 最终形成铁素体加共析团的复合组织。这与图2所示高碳铁素体不锈钢Cr30A的铸态组织吻合。

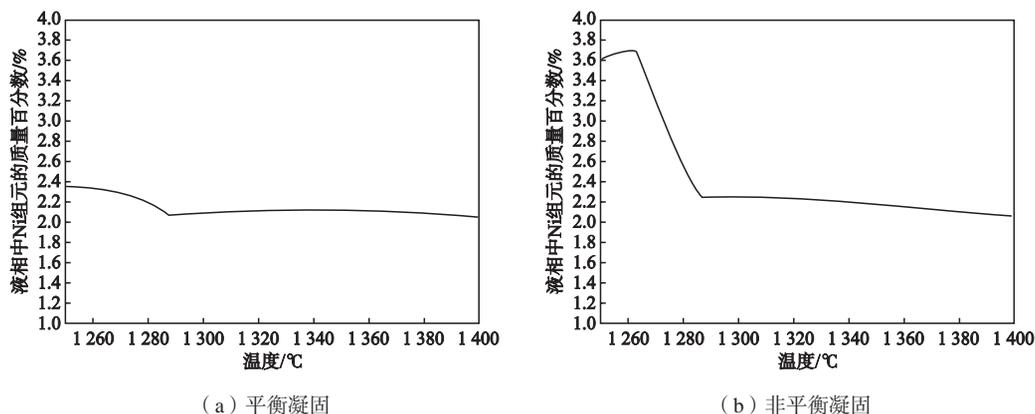


图5 镍含量2%时Cr30A平衡凝固和非平衡凝固时温度与液相中镍元素含量的关系

Fig. 5 Relationship between temperature and nickel content in liquid phase during equilibrium and non-equilibrium solidification of Cr30A alloy with 2% nickel

4 结论

(1) 镍含量低于1.5%时, 高碳铁素体不锈钢铸态组织为铁素体+离异共晶铬系碳化物组织; 镍含量高于2.0%时, 由于非平衡凝固过程元素偏析的影响, 随着液相分解成铁素体及铬系碳化物的共晶反应进行, 液相中镍元素偏析程度很快可以达到3.7%左右, 同时诱发包晶反应, 而共晶反应被抑制, 随着温度的降低,

包晶过程生成的奥氏体会发生共析反应, 室温下可以得到基体铁素体+铁素体/铬系碳化物共析团的铸态组织。

(2) 耐腐蚀试验表明: 在特定腐蚀环境下, 由于相界面及贫铬区减少, 含铁素体+离异共晶铬系碳化物组织的合金其耐腐蚀性能显著优于基体铁素体+铁素体/铬系碳化物共析团组织的合金。

参考文献:

- [1] 王邵东, 张红映. 中国磷矿资源和磷肥生产与消费 [J]. 化工矿物与加工, 2007, 36 (9): 30-32.
- [2] 王浩. 磷酸料浆泵的材质亟待开发 [J]. 化工装备技术, 1992, (6): 31-32.
- [3] 黄平. 大型磷酸及磷铵工程中的耐蚀合金探析 [J]. 化肥工业, 1993, (4): 24-29.
- [4] 刘焕安. 湿法磷酸不锈钢选材的研究 [J]. 化肥工业, 2002, 1 (7): 7-10.
- [5] 程莲萍. 磷化工设备用铁素体不锈钢的组织、性能研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2002.
- [6] FAN Aiming, LONG Jiming, TAO Ziyun. Failure analysis of the impeller of a slurry pump subjected to corrosive wear [J]. Wear, 1995, 181-182: 876-882.
- [7] HAJJAJI S E L, ARIES L, AUDOUARD J P, et al. The influence of alloying elements on the corrosion resistance of stainless steels in phosphoric acid medium polluted by sulphide ions [J]. Corrosion Science, 1995, 37 (6): 927-939.
- [8] 丁则仁. 湿法磷酸生产中轴流泵和料浆泵用材质腐蚀性能的研究 [J]. 化学工业与工程技术, 1998 (01): 23-26.
- [9] LO T S, DOBLER S, PLAPPM, et al. Two-phase microstructure selection in peritectic solidification: from island banding to coupled growth [J]. Actamaterialia, 2003, 51 (3): 599-611.

- [10] RIVLIN V G. Critical review of constitution of carbon-chromium-iron and carbon-iron-manganese system [J]. International Materials Reviews, 2014, 29 (1) : 299-328.
- [11] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [12] 吴南锋, 潘国强, 余曼萍. 高铬耐磨蚀合金研制及其在磷酸料浆泵上的应用 [J]. 铸造, 1998 (3) : 28-30.
- [13] 余永宁. 金属学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.

Effect of Nickel Content on As-Cast Microstructure and Corrosion Resistance of High Carbon Ferritic Stainless Steel

LIANG Xiao-kai¹, DOU Wei-xue²

(1. Institute of Engineering Steel, Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 2. Jingye Steel Co., Ltd., Shijiazhuang 050400, Hebei, China)

Abstract:

Using OM, SEM, hardness tester, Thermal-calc thermodynamics software, and corrosion test method, the influence of nickel content on the as-cast microstructure and corrosion resistance of high-carbon ferritic stainless steel Cr30A was studied. The as-cast microstructure analysis results show that when the nickel content is less than 1.5%, the ferrite + divorced eutectic chromium carbide microstructure can be obtained; when the nickel content is more than 2.0%, the microstructure with ferrite + ferrite /Cr carbide eutectoid group can be obtained. Corrosion resistance experiments show that the corrosion resistance of the Ni-containing Cr30A alloy with ferrite + divorced eutectic chromium carbide structure is significantly better than that of the Ni-containing Cr30A alloy with ferrite + ferrite /Cr carbide eutectoid group due to the reduction of phase interface and chromium-depleted zone.

Key words:

high carbon ferritic stainless steel; as-cast microstructure; Ni content
