

热处理对铸造双相不锈钢组织与硬度的影响

石少坤¹, 胡建文^{1, 2, 3}, 李 杰¹, 陆子彤¹

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北省材料近净成形重点实验室, 河北石家庄 050018; 3. 河北省球磨钢球技术创新中心, 河北邯郸 057650)

摘要: 研究了固溶和时效处理对CD-4MCu双相不锈钢的微观组织、相含量、成分及硬度的影响。结果表明: 随固溶处理温度的升高, CD-4MCu双相不锈钢中 α 相含量增加, γ 相中Cr元素含量逐渐增多, Ni含量减少, 细长条棒状 γ 相逐渐被短棒状或块状 γ 相取代, 而且 γ 相逐渐粗化; 宏观硬度与 α 相显微硬度均随固溶温度的升高而增加, 时效处理后两相晶粒内及界面上均未见碳化物的析出, 但硬度较铸态和固溶态都有明显提升。时效温度为460 °C时, 硬度最大达HBW 350, α 相显微硬度与宏观硬度变化规律一致, 固溶和时效态 γ 相的显微硬度变化很小。CD-4MCu双相钢固溶与时效后硬度的升高均与铁素体相含量增加有关。

关键词: CD-4MCu; 铸造双相不锈钢; 显微组织; 相含量; 硬度

双相不锈钢由奥氏体和铁素体组成, 兼具奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢的优点, 具有优秀的焊接性、综合力学性能以及耐腐蚀性能^[1-2], 在石油化工、水利水电、海洋工程、能源交通、矿物/矿物加工、纸浆造纸等行业应用十分广泛^[3-5]。

CD-4MCu铸造双相不锈钢, 因较高的强度和良好的耐蚀性, 被广泛用于海水和采矿/矿物加工行业中泵体、阀门等^[6-8]运输矿物泥浆的过流部件中。通常使用状态多为固溶态或铸态, 以发挥其优异的耐蚀性。但由于铸态及固溶态材料硬度较低, 长期在磨损与腐蚀的恶劣环境中服役时, 常因硬度及耐磨性较低大大影响工件的使用寿命^[9-12]。因此在耐磨要求更高场合下, 工件硬度要求不低于HBW325, 需通过时效处理提高铸件的硬度和耐磨性。目前, 针对锻态、轧制态双相不锈钢热处理对组织及性能的影响研究较多, 但对于铸态CD-4MCu双相不锈钢的热处理工艺及组织性能的研究甚少^[13-15]。

本研究针对铸态CD-4MCu双相不锈钢, 研究固溶和时效工艺对微观组织、相含量、成分和宏观硬度及两相显微硬度的影响, 探究影响宏观硬度的主要因素, 建立热处理工艺与硬度的关系, 为实际生产实践提供研究基础。

1 试验材料及方法

试验用钢为某公司提供的铸态CD-4MCu双相不锈钢棒材, 化学成分由HBKD-CL-009型直读光谱仪测定, 如表1所示。对比标准ASTM A890, 试验用钢化学成分中C含量略高, 其他元素含量与标准范围基本吻合。将棒材切割成10 mm × 10 mm × 5 mm的试样若干, 作热处理工艺试验备用。固溶处理温度设定为1 000 °C、1 050 °C、1 100 °C和1 120 °C, 保温2 h后水冷; 时效处理温度选择440 °C、460 °C、480 °C、500 °C、和520 °C, 保温4 h后空冷。

对铸态、固溶态和时效态试样磨抛后腐蚀, 电解液为20% NaOH溶液; 金相组织观察采用Axiovert.A1型德国蔡司金相显微镜, 结合Image-pro-plus图像分析软件对200倍下金相组织照片进行两相含量测量, 测量10个不同视场, 取平均值; 采用S-4800-I型场发射扫描电镜进行微观形貌分析并结合EDS进行两相成分分析; 物相分析采

作者简介:

石少坤(1994-), 男, 硕士生, 主要研究方向为金属材料热处理及表层改性。电话: 15227836082, E-mail: 326297340@qq.com

通讯作者:

胡建文, 女, 教授, 博士。E-mail: hujianwen05@163.com

中图分类号: TG156

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

05-0521-05

收稿日期:

2020-11-16 收到初稿,

2020-12-22 收到修订稿。

表1 CD-4MCu双相不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of CD-4MCu steel in the present study and ASTM A890 $w_B/\%$

项目	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	Fe
ASTM A890标准	≤0.04	≤1.0	≤1.0	24.5~26.5	4.75~6.0	1.75~2.25	2.75~3.25	余量
试验钢	0.054	0.62	0.66	24.88	5.70	1.90	2.82	余量

用D/MAX-2500 X射线衍射仪确定组织中相的种类, 选用Cu靶作为K α 射线, 扫描速度2°/min, 扫描角度30°~100°; 宏观硬度测量采用HBRVU-187.5型布洛维光学硬度计, 载荷1.838 kN, 硬质合金压头直径2.5 mm, 保压时间15 s, 测量5个压痕直径, 取平均值; 两相显微硬度测量采用TMVS-1维氏硬度计, 载荷0.245 N, 保压时间10 s, 在铁素体相和奥氏体相中各测量5个压痕, 取平均值。

2 试验结果及分析

2.1 铸态组织分析

图1为CD-4MCu钢的铸态金相组织。由图可见具有典型的双相组织, 浅色为奥氏体(γ 相), 深色为铁素体(α 相); 其中奥氏体相呈条棒状或块状分布在铁素体基体上, 铸态下宏观硬度为HBW262。根据ASTM标准A800/800M中的 Cr_{eq} 、 Ni_{eq} 当量公式^[6], 得出CD-4MCu双相不锈钢的 Cr_{eq}/Ni_{eq} 为1.81, 根据Schoefer图估算出铁素体相含量约为60%, 利用Image-pro-plus图像软件分析得出铸态铁素体相含量约为60.7%, 理论计算结果与实际测量结果吻合较好。试验用钢的铁素体相含量较高归因于合金中较高含量的Cr、Mo等铁素体稳定化元素导致较高的铬镍当量比。

$$Cr_{eq} = Cr(\%) + [(1.5)Si(\%)] + [(1.4)Mo(\%)] + Nb(\%) - 4.99 \quad (1)$$

$$Ni_{eq} = Ni(\%) + [(30)C(\%)] + [(0.5)Mn(\%)] + [2.6(N-0.02)(\%)] + 2.77 \quad (2)$$

2.2 固溶处理对组织及硬度影响

不同固溶温度处理后CD-4MCu钢的金相组织, 如图2所示。随着固溶温度的升高, 细长的条棒状 γ 相逐渐消失, 取而代之的是短棒状或块状 γ 相, 而且 γ 相逐渐粗化。 γ 相形态的变化与相的溶解度及曲率半径有关, 奥氏体曲率半径小的部位(即细棒状尖角处的碳及合金元素含量较高), 高于曲率半径大的部位(即奥氏体与铁素体相接触的平面处)^[17-18]。因此, 奥氏体中的碳原子与合金原子随固溶温度的升高, 原子的扩散速度加快, 将从尖锐边界处向平面低浓度区域扩散, 扩散结果破坏了界面平衡, 为恢复平衡尖角处溶解而曲率半径增大, 平面处长大使其曲率半径减小, 细长的条棒状逐渐成为短棒形或块状。SEM照片(图3)可以更加清晰反映出奥氏体相形态随温度的变

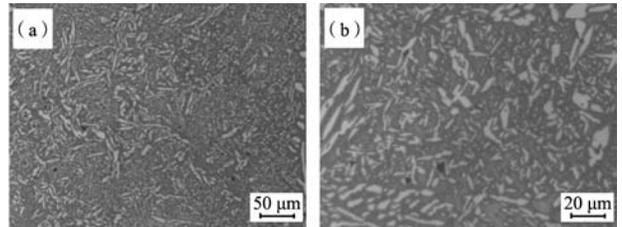
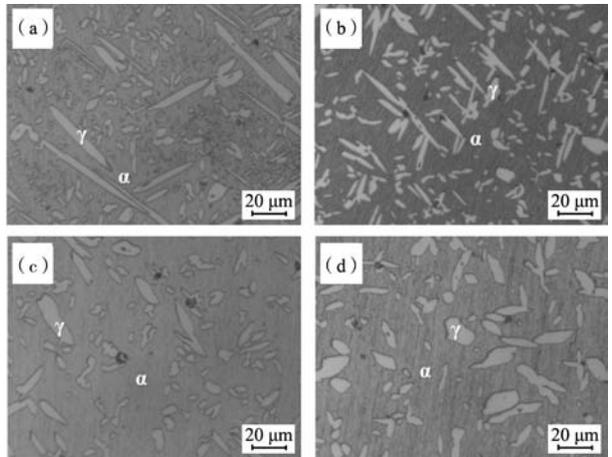


图1 铸态金相组织

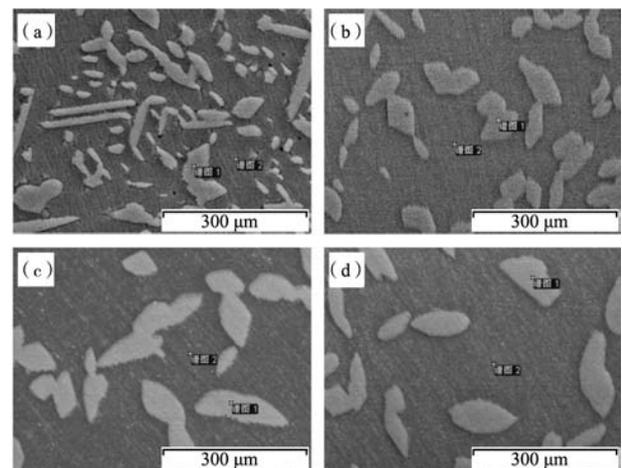
Fig. 1 As-cast micrograph of CD-4MCu sample



(a) 1 000 °C × 2 h; (b) 1 050 °C × 2 h;
(c) 1 100 °C × 2 h; (d) 1 120 °C × 2 h

图2 不同固溶温度处理后试验钢的金相组织

Fig. 2 Micrographs after solution heat treatment in different temperatures



(a) 1 000 °C; (b) 1 050 °C; (c) 1 100 °C; (d) 1 120 °C

图3 不同固溶温度处理后试验钢的SEM形貌

Fig. 3 SEM images after solution heat treatment at different temperatures

化情况。

图4为不同固溶温度处理后试样的铁素体相含量与XRD衍射图谱。随固溶温度的升高，钢中 α 相含量增加（图4a）， γ 相含量降低。XRD衍射图谱中分析也显示（图4b），其主要相为体心立方的铁素体相和面心立方的奥氏体相，随着固溶温度的升高， α 相的衍射峰强度不断增大， γ 相的衍射峰强度不断减小，表明两相的含量随温度发生的变化规律，与Image-pro-plus图像分析软件计算的相含量结果（图4a）相吻合。另外从XRD图谱中并未发现其他中间相的出现。

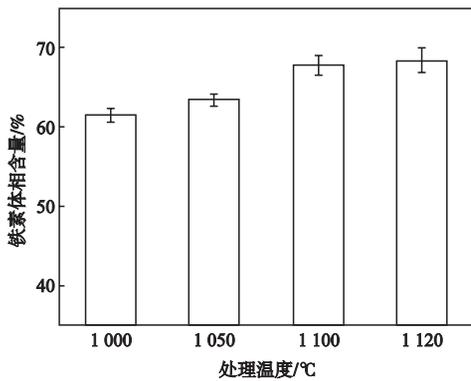
采用EDS能谱分析Cr、Ni、Mn、Mo合金元素在铁素体和奥氏体两相中的微区成分，如表2所示。分析显示铁素体稳定元素Cr、Mo主要富集于 α 相中，奥氏体稳定化元素Ni、Mn富集于 γ 相中；随着固溶温度的升高，发现 γ 相中的Cr含量逐渐增加，Ni含量逐渐减少。因此 γ 相中铁素体形成元素的增加促进了 α 相的转变，抑制了 γ 相的成长，导致 α 相含量增加， γ 相含量的降低。

图5显示为铸态与固溶态试样的宏观硬度及两相

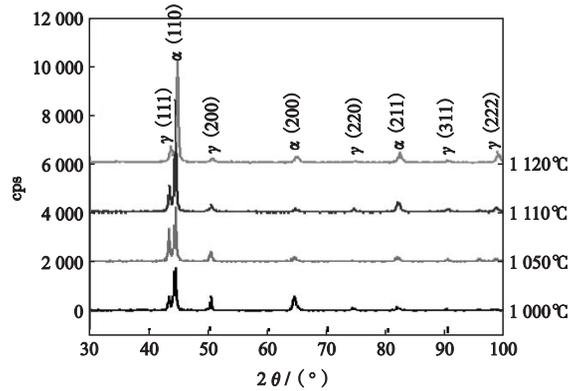
显微硬度变化。由图可见，当固溶温度在1 050 °C以下时，宏观硬度与铸态变化基本相当；但随着温度的升高，宏观硬度逐步升高，1 100 °C时为HBW288，之后随温度升高增长趋于平缓； α 相显微硬度随着固溶温度的升高而增加，与宏观硬度变化规律基本一致，而 γ 相显微硬度基本稳定，变化很小。由此可见，随着

表2 不同固溶温度下钢中 α 相和 γ 相的能谱分析
Table 2 Electron microprobe analysis of α phase and γ phase under solution heat treatment conditions

固溶温度/°C	相	$w_B/\%$			
		Cr	Mo	Ni	Mn
1 000	α 相	22	1.16	3.23	1.36
	γ 相	17.14	0.52	5.49	0.93
1 050	α 相	21.79	1.11	3.41	1.45
	γ 相	17.48	0.31	5.24	1.13
1 100	α 相	21.19	1.03	3.68	1.68
	γ 相	18.31	0.56	4.35	1.58
1 120	α 相	20.93	0.92	3.83	1.92
	γ 相	18.98	0.63	4.21	1.28



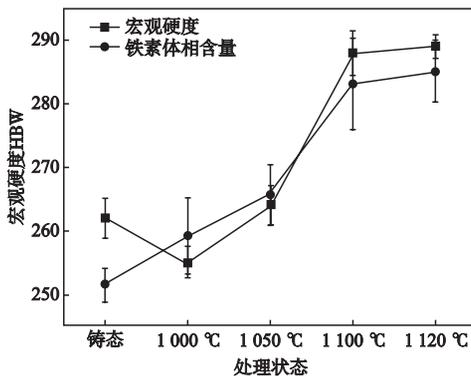
(a) 铁素体相含量与固溶温度关系



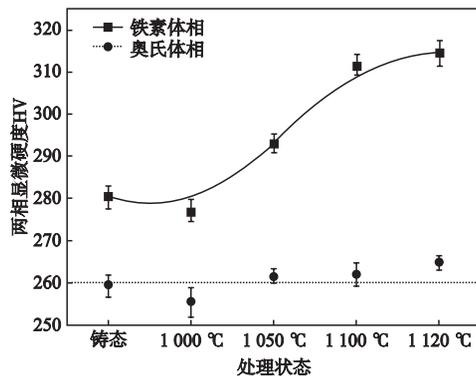
(b) XRD衍射图谱

图4 不同固溶温度处理后试验钢的铁素体相含量与XRD衍射图谱

Fig. 4 Ferrite phase volume percentage and X-ray patterns of solution treated steels at different temperatures



(a) 宏观硬度



(b) 两相显微硬度

图5 不同固溶温度下铸态与固溶态的硬度变化曲线

Fig. 5 Bulk hardness of specimens and microhardness of γ - α phases versus solution treatment temperatures

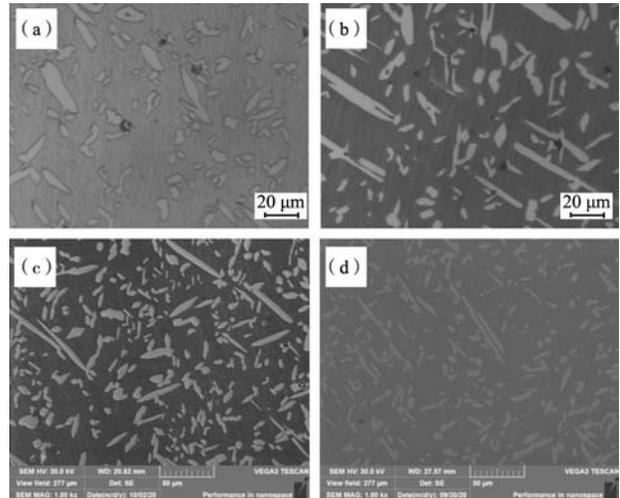
固溶温度的升高,铁素体相含量的增加,溶入铁素体中的碳和合金元素总量也在增多,从而固溶强化作用增强,导致铁素体相显微硬度增加,即铁素体相含量增多和铁素体相固溶强化的增加是导致铁素体硬度和整体硬度升高的主要原因。

2.3 时效处理对组织与硬度的影响

根据硬度与固溶处理温度之间的关系,1 100 °C后硬度随固溶温度变化不大,因此以1 100 °C作为固溶处理温度,研究不同时效温度对CD-4MCu双相不锈钢组织与硬度的影响。图6为固溶态与460 °C时效后CD-4MCu钢的金相组织及SEM形貌。由图可见,时效态与固溶态组织均为铁素体+奥氏体两相组织,在光镜及扫描电镜下均未发现有析出相出现。时效处理组织中未出现析出相对材料的耐蚀性有益。

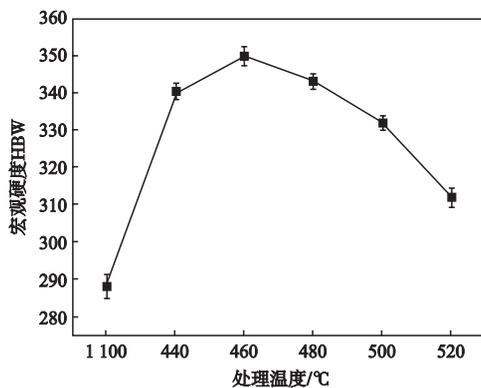
图7是试样固溶态与时效态的宏观硬度和两相显微硬度的变化曲线。宏观硬度随时效温度的升高呈现先上升后下降趋势;温度为460 °C时宏观硬度达到最大值HBW 350,较固溶态提高HBW 62。 α 相的显微硬度与宏观硬度变化规律一致,在时效温度460 °C,铁素体相硬度达到峰值HV 425; γ 相的显微硬度变化与 α 相变化规律类似,但变化幅度较小,时效处理对 γ 相的显微硬度影响不大。硬度的提升是过饱和的碳原子随温

度升高偏聚加剧,与母相保持共格关系,未脱溶出新相有关,因此可能导致了位错运动的阻碍增大,硬度升高。由硬度的变化推断碳原子的最大偏聚程度在时效温度460 °C附近。

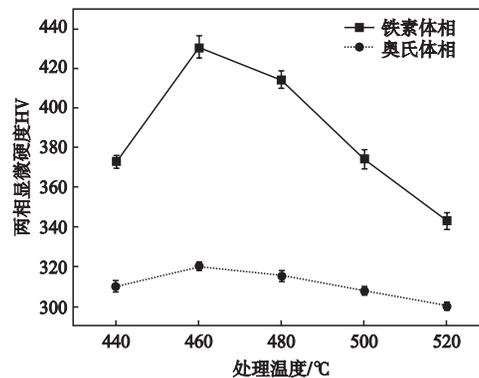


(a) 1 100 °C固溶态(金相); (b) 460 °C时效态(金相);
(c) 1 100 °C固溶态(SEM); (d) 460 °C时效态(SEM)

图6 固溶态与时效态试验钢的金相组织及SEM形貌
Fig. 6 Metallographs and SEM images of specimens in solution and aging states



(a) 宏观硬度



(b) 两相显微硬度

图7 固溶态与时效态试验钢的硬度变化曲线

Fig. 7 Bulk hardness of specimens and microhardness of γ - α phases versus aging treatment temperatures

3 结束语

(1) 固溶温度升高会导致 α 相含量增加, γ 相中Cr元素含量增加,Ni元素减少,抑制了 γ 相转变,细长条棒状 γ 相逐渐趋向短棒状或块状变化, γ 相边界逐渐变圆润。

(2) CD-4MCu双相不锈钢的宏观硬度、铁素体相

硬度均随固溶温度升高而增加,奥氏体相硬度变化很小,铁素体相含量增多及铁素体相固溶强化增强是导致硬度提升的主要原因。

(3) 时效处理后双相不锈钢的硬度进一步提升,460 °C时效硬度最大,可达HBW350;铁素体相仍是硬度的主要贡献来源。

参考文献:

- [1] 张文毓, 侯世忠. 国内外双相不锈钢的应用进展 [J]. 装备机械, 2015 (3): 62-66.
- [2] BASTOS I N, TAVARES S S M, DALARD F, et al. Effect of microstructure on corrosion behavior of super duplex stainless steel at critical environment conditions [J]. Scr. Mater., 2007, 57 (10): 913-916.
- [3] 林琳. 双相不锈钢的热加工性能研究 [J]. 工程技术研究, 2017 (7): 89-91.
- [4] 钟春雷, 谭文一, 张颖, 等. 酸性介质中双相不锈钢与铁素体不锈钢的应力腐蚀研究 [J]. 机械, 2008 (6): 56-58.
- [5] 吴玖. 双相不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [6] 谢中伟, 韩甬梅. CD4MCu泵用铸件质量评定要求 [J]. 铸造技术, 2013, 34 (5): 599-602.
- [7] 蒋东兵, 闫春泉. 铁素体-奥氏体型双相钢CD4MCu的熔炼研究 [J]. 金属加工 (热加工), 2010 (11): 65-66.
- [8] 孙永伟, 范芳雄, 王灵水. 热处理制度UNS S32750超级双相不锈钢微观组织及腐蚀行为的影响 [J]. 材料热处理学报, 2020, 41 (6): 111-120.
- [9] DAVIDSON G A, WILLIAMS P G. Developments in slurry pump technology [J]. CIM Bull., 1992, 85 (964): 33-40.
- [10] 何大雄, 姜晓霞, 李诗卓, 等. 不锈钢在液固双相流中的冲蚀腐蚀行为 [J]. 腐蚀科学与防护技术, 2000 (5): 264-268.
- [11] 邵世单, 王灵水, 范芳雄, 等. 时效处理对CD4MCuN双相不锈钢硬度的影响 [J]. 热加工工艺, 2019, 48 (12): 135-138.
- [12] YOGANANDH J, NATARAJAN S, KUMARESH BABU S P. Erosive wear behavior of high-alloy cast iron and duplex stainless steel under mining conditions [J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2015, 24 (9): 3588-3598.
- [13] 向红亮, 刘东, 阮方如, 等. 时效析出相对铸造2507超级双相不锈钢力学及耐蚀性能的影响 [J]. 金属学报, 2010, 46 (8): 941-945.
- [14] 邢珊珊, 戚浩宇, 郑传波. 固溶处理对2205双相不锈钢组织及钝化膜特性的影响 [J]. 金属热处理, 2020, 45 (3): 146-150.
- [15] MAO Y, ZHENG Y, SHI Y, et al. Effect of rolling deformation on microstructure and mechanical properties of 2205 duplex stainless steel with micro-nano structure [J]. Modern Physics Letters B, 2020: 2050269.
- [16] American Society for Testing and Materials. ASTM A800/A800M-91 standards practice for steel casting, austenitic alloy, estimating ferrite content thereof [M]// Annual book of ASTM Standards: V. 01.02.Ferrous Castings, Ferroalloys, 1999: 458-463.
- [17] 崔忠圻, 覃耀春. 金属学与热处理 [M]. 2版. 北京: 机械工业出版社, 2007: 204-205.
- [18] ATAMERT S, KING J E. Elemental partitioning and microstructural development in duplex stainless steel weld metal [J]. Acta Metallurgica et Materialia, 1991, 39 (3): 273-285.

Effect of Heat Treatment on Microstructure and Hardness of Cast Duplex Stainless Steel

SHI Shao-kun¹, HU Jian-wen^{1,2,3}, LI Jie¹, LU Zi-tong¹

(1. School of Materials Science And Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China;

2. Key Laboratory of Near Net Forming of Materials in Hebei Province, Shijiazhuang 050018, Hebei, China;

3. Steel Ball Technology Innovation Center of Hebei Province, Handan 057650, Hebei, China)

Abstract:

The effects of solution heat treatment and aging treatment on the microstructures, phase content, composition and hardness of CD-4MCu duplex stainless steel were studied. The results show that content of ferrite phase in the CD-4MCu steel increase with the increasing of solution treatment temperature, and the content of Cr element in austenite phase gradually increase, while content of Ni element decrease. The thin and elongated austenite phase is gradually replaced by shorter and rounded block austenite phase, and the austenite phase particles gradually coarsen. Both bulk hardness and microhardness of ferrite phase increase with the solution temperature. After aging treatment, no secondary phase precipitation occurs in the aging temperature range from 440 °C to 520 °C, while the hardness is significantly enhanced compared with the as-cast and solution states. The maximum aging hardness is HBW350 at aging temperature 460 °C. Consistently, the microhardness of ferrite phase is consistent with the macroscopic hardness of the aging state, while the microhardness of the austenite phase changes less both in the solution and aging state. The increase in hardness of CD-4MCu steel after solution and aging treatments is mainly related to the increase of ferrite phase content.

Key words:

CD-4MCu; cast duplex stainless steel; microstructure; phase content; hardness