

CE3MN 双相不锈钢铸件裂纹成因与预防

苏学虎

(江苏万恒铸业有限公司, 江苏盐城 224000)

摘要: 针对30"-300 Lb上装式球阀阀体用CE3MN铸造超级双相不锈钢材质, 利用FactSage8.2热力学计算软件以及FSstetl钢铁数据库, 并结合光学显微镜、扫描电镜和能谱仪以及X射线衍射仪等试验手段, 研究分析了CE3MN材质铸件在固溶处理之前切割铸态冒口时所产生的裂纹原因。结果表明: CE3MN铸件在脆性相析出的敏感温度范围以内缓慢加热或缓慢冷却过程中, 由于铸造成分偏析严重而产生大量富Cr、Mo的有害金属间化合物 σ 相, 主要以短棒状、细针状弥散分布于铁素体基体内或以长链状、条带状、珊瑚状、 $(\sigma+\gamma_2)$ 胞状以及魏氏组织长针状等形式分布于 α/γ 相界面处。生产实践表明: 在气割CE3MN铸件冒口之前, 毛坯预先进行固溶处理以消除铸态脆性 σ 相, 抑制裂纹形成和扩展, 或者利用锯床先冷锯切铸态冒口后再进行固溶处理, 可从根本上规避产生裂纹的温度因素。

关键词: CE3MN铸造双相不锈钢; 热力学计算; 凝固与相变; 铸态组织; σ 相; 裂纹

美标ACI&ASTM A995-20、A890-18 CE3MN (5A), UNS牌号S32750, 瑞典SANDVIK公司的商业锻造牌号SAF 2507, 国标锻造牌号00Cr25Ni7Mo4N, 其是一种超低C、高Cr、Ni及Mo, 含N而不含W、Cu, 且耐点蚀当量PREN \geq 40 (PREN= $\%Cr+3.3\%Mo+16\%N$)的第三代铁素体-奥氏体型承压件用Cr-Ni-Mo-N系铸造超级双相不锈钢, 因具有优异的综合力学性能, 良好的耐点蚀、缝隙腐蚀和氯化物应力腐蚀以及抗焊接热裂纹等特点而被广泛地应用于油气化工、海洋装备、核能军工等工业设备及阀门管线, 是CK3MCuN和CN3MN等6Mo型超级奥氏体铸造不锈钢的理想替代材料。一般而言, 双相不锈钢Cr、Ni、Mo等元素含量较高, 各合金元素在两相间的扩散速率随温度变化, 在生产制造过程中或中高温长期运行服役环境下容易产生各种二次相, 特别是600~1 000 °C的等温过程, 主要析出诸如 $M_{23}C_6$ 、 M_6C 、 σ 、 χ 、 π 、 Cr_2N 等二次相, 尤其是 σ (χ)金属间相的大量形成将会严重削弱钢的组织热稳定性, 从而损害钢的综合力学性能和耐腐蚀能力。由于CE3MN中含有更高的Cr、Mo含量, 故砂型铸件的裂纹倾向要远高于CD3MN (A890-4A)与CD3MWCuN (A890-6A)等材质, 陈亚涛等^[1]、张东红等^[2]一致认为脆性 σ 相是引起5A泵壳类铸件开裂的最主要原因; 詹传刚^[3]发现采用高温热开箱入水快速冷却或者利用铸造余热及时热装炉进行固溶化处理的措施能够有效地消除CE3MN铸件由于脆性 σ 相析出而导致的裂纹缺陷; 梁承伟^[4]认为文献[3]中的两种措施均要求在高温下打箱、清砂, 铸件由于热应力容易发生变形, 对于形状比较复杂的大型铸钢件的可操作性不强; 李鉴光等^[5]还发现热开箱热装炉工艺下的实际温度控制十分关键, 铸件入炉温度过低与析出的 σ 相共同作用易致使材料严重脆化; 曹启稳^[6]等对比分析了不同冷却工艺对5A铸件裂纹的影响, 除文献[3]中的两种方案之外, 通过高温热开箱后强制风雾冷却也可以避免结构复杂的5A大型铸件产生裂纹; 雷鹏飞等^[7]借助高温性能试验探讨了脆性温区对CE3MN双相不锈钢力学性能与显微组织的影响, 950 °C以上快冷至室温再进行固溶处理, 各项力学性能最好; 王世滨^[8]等系统研究了固溶与时效处理对CE3MN铸件的微观组织、力学性能与电化学性能的影响规律, 1 150 °C固溶处理后的材料力学性能与耐腐蚀性较好, 然而580 °C以上时效处理将会形成大量

作者简介:

苏学虎 (1995-), 男, 工学学士, 工程师, 主要研究方向为金属材料铸造与热处理。电话: 18361121325 & 18251443091, E-mail: suxh33299@163.com

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977 (2024)

09-1262-11

收稿日期:

2023-08-25 收到初稿,

2023-10-08 收到修订稿。

的 σ 相而使材料转变为接近完全脆性；刘晨璐^[9]等研究了固溶温度对5A双相不锈钢微观组织、力学性能与耐腐蚀性能的影响，当温度为1 080 ℃时，两相组织分布均匀且无析出相，力学性能与耐腐蚀性能最佳。近年来，关于CE3MN双相不锈钢的铸造工艺及其锻造牌号2507的热加工工艺、固溶与时效处理对微观组织以及力学性能、耐腐蚀性能等方面影响的研究颇多，截止目前，CE3MN双相不锈钢铸态组织及析出相等方面的研究却很少报道，故本研究从CE3MN双相不锈钢铸件冒口裂纹的形成原因与预防措施等角度切入，进行了详细的分析与总结，以供生产领域的工作者参考。

1 材料与研究方法

生产上使用316L不锈钢料、5A棒料与回用料、硅铁、电解锰、金属铬、镍板、钼铁、氮化铬铁、微碳铬铁、纯铁以及生石灰、萤石、还原硅铁等原辅材料，采用碱性酚醛树脂自硬砂造型制芯并合箱，遵循“Cr、Mo下限，增Mn固N”的原则，使用KGPS-DX型6.0T中频感应电炉熔炼初钢后兑入MATE型10.0 T氩氧精炼炉（Aogen-Oxygen Decarburizing, AOD）进行精炼，AOD炉出钢时，使用脱氧剂（硅钙钡铝合金）

强制脱氧，1 626 ℃出钢，钢液倒入钢包后，使用除渣剂覆盖表面并不停地搅拌除渣，静置数分钟后，在1 560 ℃浇注30''-300 Lb低磅级上装式球阀铸件与两组基尔块，其化学成分（质量分数，%）如表1所示。

利用FactSage8.2热力学计算软件的Equilib模块与FSstel钢铁数据库，计算CE3MN双相不锈钢在全平衡状态下可能析出的所有平衡产物与分布规律。将表1中化学成分作为初始输入条件，设置压力为一个标准大气压（101.325 kPa），并在标准平衡条件下对目标合金体系内的任意析出相类型不加任何条件的限制，分析预测可能析出的平衡相类型与相变路径。使用Axio Vert.A1型光学显微镜和Phenom Particle X型台式扫描电镜表征CE3MN双相不锈钢铸态组织与析出相的形貌、铸态试样拉伸断口的组织形貌，利用SEM所附带的能谱仪（EDS）对典型微区成分进行定性和半定量分析，并结合X'Pert Pro型X射线衍射仪（X-ray diffraction, XRD）与MDI Jade 6.5软件定量、定性分析物相组成并且确定出各物相具体的晶胞参数。（注：XRD的具体参数为：采用钴靶的 $K\alpha$ 射线，电压与极板电流分别为35 kV和50 mA，测量范围 $10^\circ\sim 120^\circ$ （ 2θ ），扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$ 。）

表1 CE3MN铸造双相不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of CE3MN cast duplex stainless steel

项目	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Fe
标准	≤0.030	≤1.00	≤1.50	≤0.040	≤0.040	24.0~26.0	6.0~8.0	4.0~5.0	0.10~0.30	/	/	其余
内控	≤0.030	0.4~0.8	0.6~1.3	≤0.020	≤0.040	24.5~25.5	6.5~7.5	4.0~4.5	0.15~0.22	/	/	其余
实际	0.015 7	0.734	0.998	0.001 3	0.026 0	25.18	6.77	4.31	0.190	0.127	0.029 7	其余

2 生产中存在的问题

如图1所示，CE3MN（5A）双相不锈钢材质的单重为4 500 kg的30''-300 Lb低磅级上装式球阀铸件，其最大轮廓尺寸（长×宽×高）为1 672 mm×1 325 mm×1 235 mm，铸件均匀壁厚为46 mm、局部最大厚度为112 mm，具有大口径且壁厚不均匀，承压部位壁厚小且联接法兰壁厚大等特点^[10-11]。该球阀体铸件热型浇注结束4 h后开始高温热开箱操作，迅速去除球阀铸件表



图1 CE3MN双相不锈钢球阀铸件图

Fig. 1 Casting drawing of CE3MN duplex stainless steel ball valve

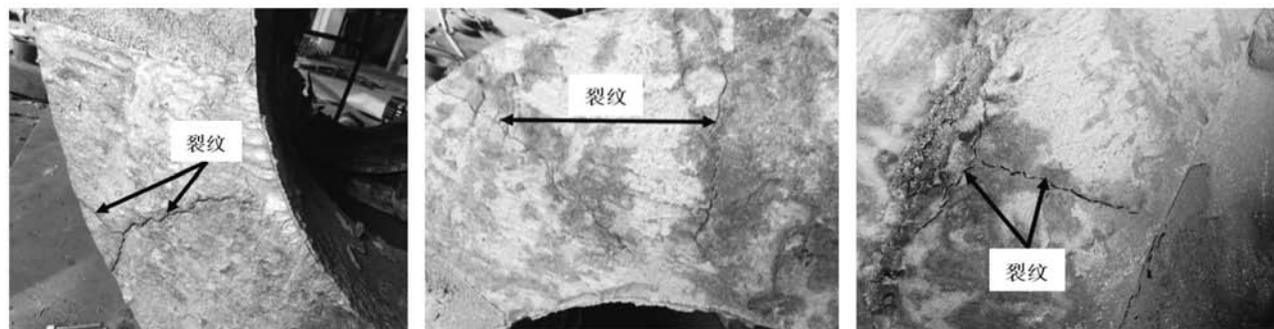
面的型（芯）砂、部分芯撑（骨架）和冷铁，测温仪检测到铸件表皮均温在800 ℃以上时立即吊运入水中并强制冷却至室温，使铸件快速地越过硬脆相析出的敏感温度范围。紧接着将“水爆”之后的铸件冷装进窑炉中预热至200 ℃，分别使用碳弧气刨切割渣道、氧炔焰法分批多次切割冒口系统，期间将尚未完全切除冒口的铸件及时装炉并恒定200 ℃保温，最后将剩余冒口清理结束的铸件进行固溶处理。然而，经抛丸后发现球阀铸件左、右两侧法兰边和外表面冒口根部位置出现了大量不同程度的深褐色贯穿性裂纹，裂纹表面呈现氧化色并伴有撕裂的现象，如图2a-c所示。

3 铸件裂纹原因分析

3.1 热力学分析

3.1.1 平衡相图

CE3MN双相不锈钢的热力学平衡相图如图3所示，体系主要的平衡相有L、 δ 、 γ 、 Cr_2N 、 M_{23}C_6 、



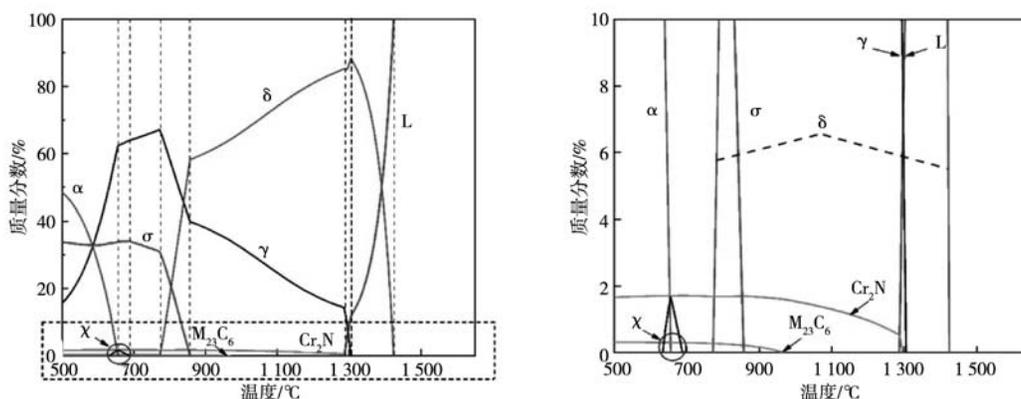
(a) 左侧法兰边

(b) 右侧法兰边

(c) 铸件外表面

图2 CE3MN双相不锈钢球阀体铸件冒口根部位置裂纹

Fig. 2 Cracks at the roots of the risers in CE3MN duplex stainless steel ball valve body castings



(a) 平衡相图

(b) 图3a的局部放大图

图3 CE3MN铸造双相不锈钢的平衡相图

Fig. 3 Equilibrium phase diagram of CE3MN cast duplex stainless steel

σ 、 χ (χ)、 α 。钢的初熔点为1 286.3 °C，终熔点为1 424.2 °C，故凝固温度范围较宽；奥氏体形成温度为1 304.9 °C时，高温 δ 铁素体相含量已达到了88.3%；氮化物 Cr_2N 和碳化物 M_{23}C_6 开始析出温度分别为1 294.9 °C和968.6 °C，且最大析出含量分别为1.71%与0.31%； σ 相开始析出温度为857.2 °C，冷却至688.0 °C时的最大相含量为34.1%、同时 χ (χ)相也开始形成，温度下降至655.8 °C， χ 相最大析出含量为1.67%、同时低温 α 铁素体开始析出并由奥氏体相不断转变而急剧性增加。CE3MN铸造双相不锈钢平衡凝固与冷却过程相变路径依次为： $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma \rightarrow \delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 \rightarrow \delta + \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \sigma \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \sigma \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \sigma + \chi \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \sigma + \chi + \alpha \rightarrow \gamma + \text{Cr}_2\text{N} + \text{M}_{23}\text{C}_6 + \sigma + \alpha$ 。随着冷却温度的持续下降，Cr、Mo等原子的扩散能力逐渐减弱，此时容易在 α/γ 相界和铁素体晶内形成大量富Cr、Mo微区，由于铁素体和 χ 相的晶体结构相似而更有利于 χ 相形核与生长，平衡转变过程中析出的 σ (χ)相的合金元素组成随着温度的变化关系分别如图4a、b所示， σ 相富Cr、Mo，贫Ni、Mn， χ (χ)相富Cr、

Mo，并且Mo含量明显高于 σ 相，由此可见：500~1 000 °C形成的 σ (χ)相是一种Fe-Cr-Mo型金属间化合物。

3.1.2 非平衡凝固产物与元素再分配规律

实际上，凝固过程为不等速非均匀的冷却过程，更接近于Scheil-Gulliver凝固理论模型，即固相无扩散、液相重新混合均匀，固相一旦形成后便不再参与液-固相反应。利用FactSage8.2热力学计算软件Equilib模块中的Scheil-Gulliver cooling模式，设置冷却步长1 °C、规定剩余液相分数为0.1%为计算终点，在不考虑表1中实际成分Si、Mn对合金体系的影响下，分别计算了CE3MN铸造双相不锈钢非平衡凝固过程随温度变化的产物分布与微观组成（图5）以及随着温度和固相率变化的元素再分配规律（图6）。由图5a-b可知，高温液相从1 448.3 °C开始凝固并析出高温 δ 铁素体，1 339.8 °C析出奥氏体；当固相率达到89.66%，氮化物 Cr_2N 在1 306.4 °C开始析出；当固相率达到98.71%，液相在1 235.2 °C析出 σ 相，同时 $L \rightarrow \delta$ 转变结束， σ 相的最大析出含量为0.25%；当固相率达到99.31%，温度下降至1 218.3 °C，碳化物 M_{23}C_6 开始析出；当固相率达

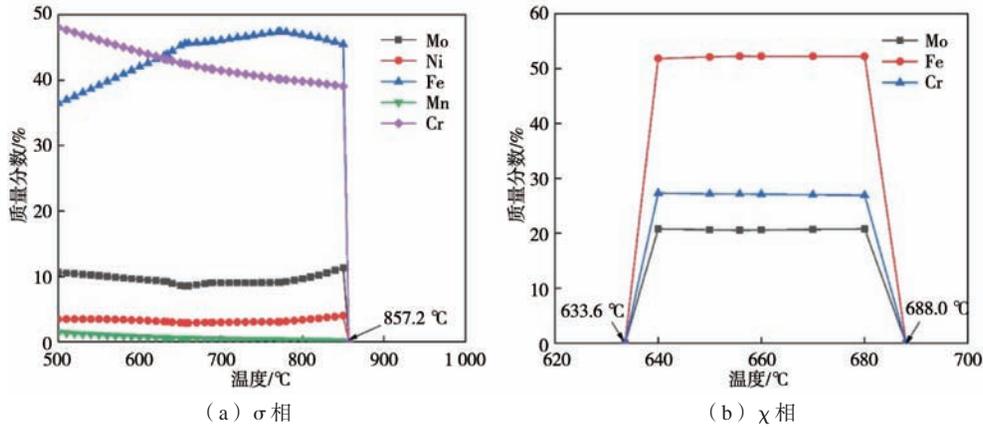


图4 金属间化合物的元素组成

Fig. 4 Elemental compositions of intermetallic compounds

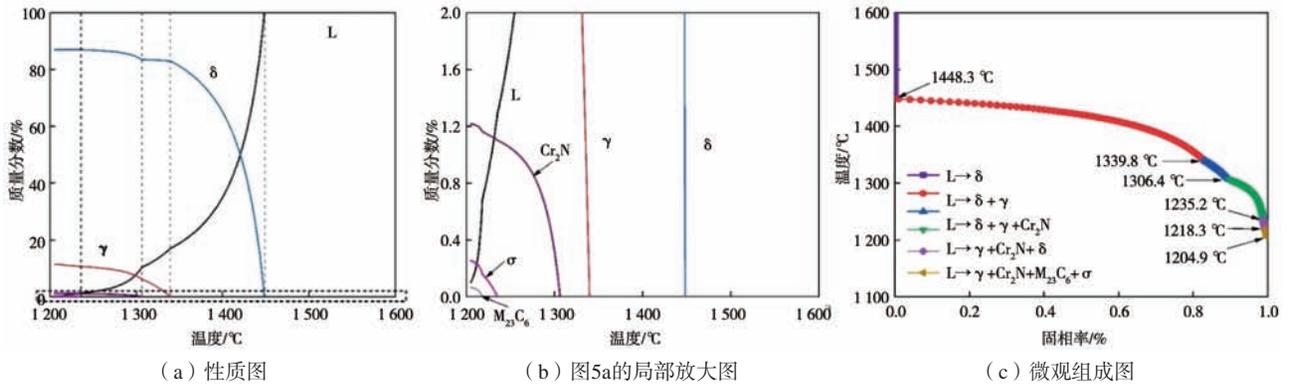


图5 CE3MN铸造双相不锈钢非平衡凝固过程各阶段的产物分布图

Fig. 5 Product distribution diagrams at various stages of non-equilibrium solidification processes of CE3MN cast duplex stainless steel

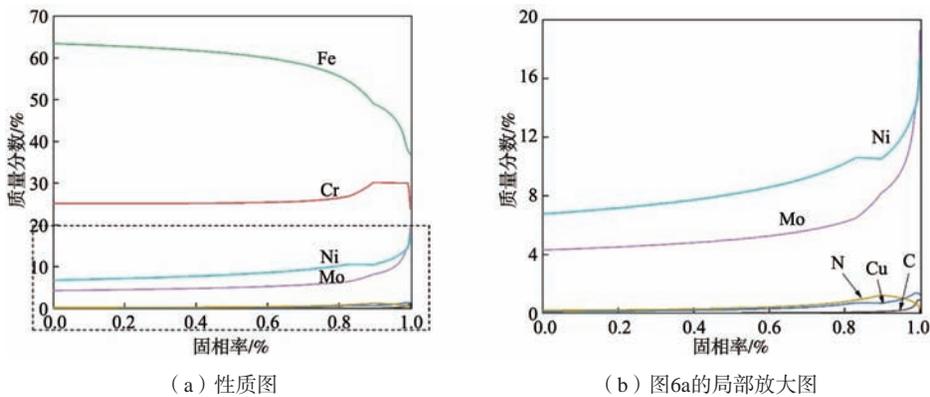


图6 CE3MN铸造双相不锈钢非平衡凝固过程合金元素的再分配规律

Fig. 6 Redistribution rules of alloy elements in non-equilibrium solidification process of CE3MN cast duplex stainless steel

到99.9%，计算凝固终点为1 204.9 °C。由图5c可知，CE3MN铸造双相不锈钢整个非平衡凝固路径依次为： $L \rightarrow L + \delta \rightarrow L + \delta + \gamma \rightarrow L + \delta + \gamma + Cr_2N \rightarrow L + \sigma + \gamma + Cr_2N \rightarrow L + \sigma + \gamma + Cr_2N + M_{23}C_6$ 。由图6a-b可以推断，随着凝固过程的不断推进，固相率增加，凝固末期液相内Cr、Ni、Mo、Cu、C及N含量逐步增加，由于 Cr_2N 和 $M_{23}C_6$ 的析出而消耗残余液相内N、Cr而使其含量有所

下降，其中Cr、Ni及Mo正偏析较严重并倾向于枝晶间区富集，Fe为负偏析则主要在枝晶轴区偏聚。

3.2 铸态组织与析出相分析

CE3MN铸造双相不锈钢铸态OM金相组织如图7所示，由图7a-d可见，均匀的暗灰色区域为铁素体基体，端部尖锐呈竹节状或小岛状分布于铁素体基体上的亮

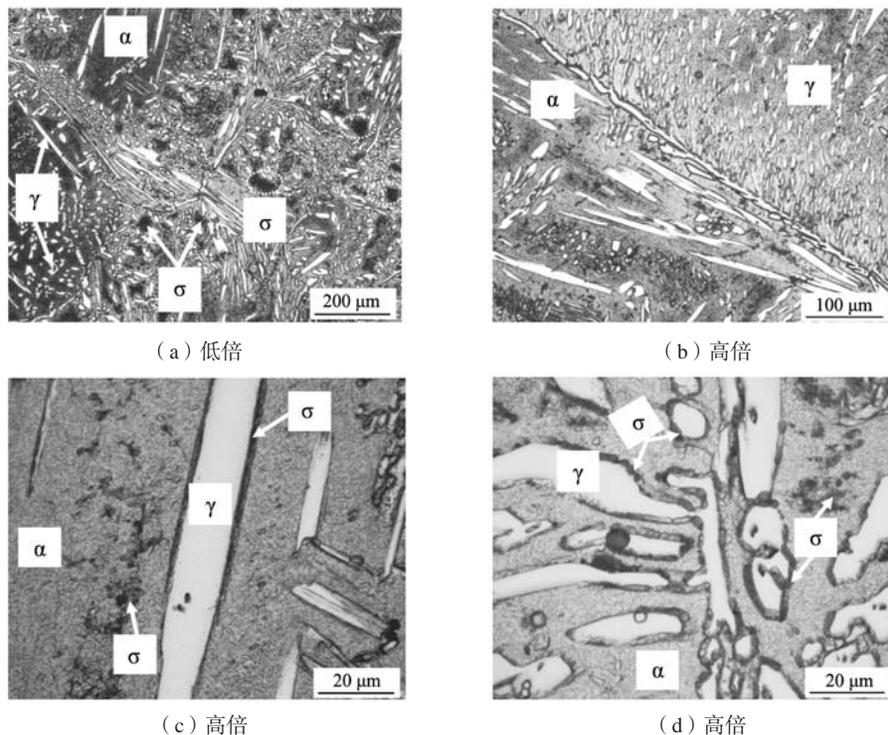


图7 铸态CE3MN铸造双相不锈钢的OM形貌

Fig. 7 OM morphologies of as cast CE3MN cast duplex stainless steel

白色区域为奥氏体相，铁素体晶内的颗粒状或团絮状、 α/γ 相界位置呈长链状或胞状的深黑色区域为析出相。

利用Phenom Particle X型扫描电镜进一步观察分析了CE3MN铸造双相不锈钢铸态组织与拉伸断口的形貌，如图8所示。由图8a-f可见，奥氏体晶内非常干净并无其它析出相，铁素体基体上分布着大量细小的白色短棒状或细针状析出相，而且沿着 α/γ 相界位置存在以长链状、条带状、珊瑚状或 $(\sigma + \gamma_2)$ 胞状并逐渐以魏氏组织长针状形式向铁素体内部延伸扩展的析出相。图8g-i为CE3MN铸造双相不锈钢铸态试样室温拉伸断口的典型SEM形貌，由此可见，微观断口以穿晶断裂形成均匀分布的准解理小刻面与其周围短而弯的撕裂棱构成为主，刻面边界轮廓较为清晰，形成的解理台阶高度差别较大，细小微裂纹在晶界附近形成与扩展，呈现为典型的脆性断裂特征，这主要是凝固及缓慢冷却过程中沿着 α/γ 相界析出了大量脆性 $\sigma(\chi)$ 相所造成的。

CE3MN铸造双相不锈钢铸态组织的微区成分测试是在配有能谱仪(EDS)的Phenom Particle X型扫描电镜上进行的，使用点扫描与线扫描手段综合分析了析出相的元素组成，分别对图8b中所选定区域内的 α/γ 相界位置以及铁素体晶内的典型短棒状析出相进行EDS能谱分析，结果分别如图9a-e所示。图9a为铸态组织测试区域，奥氏体相镶嵌于铁素体基体上，晶内和

相交界处白色析出相形貌清晰明了；由图9b-c可知， α/γ 相界位置上①点和②点处的点扫描成分谱显示出C含量分别高达12.50%和35.64%、Ni含量分别高达16.90%和10.51%，Cr含量分别低于基体33.7%和43.6%、Mo含量分别低于基体42.0%和74.5%；由图9d可知，铁素体晶内③点处的点扫描成分谱显示出短棒状析出相不含有C，然而Cr、Mo含量却分别高达26.10%和16.90%，远高于基体的平均含量，另外Ni含量为6.40%，略高于基体含量，结果与文献[12]报道的一致，故认为Cr、Mo是控制 $\sigma(\chi)$ 相析出的最主要合金元素，另有资料表明^[13]，随着Cr、Mo等主要元素含量的不断增加， $\sigma(\chi)$ 相的析出量峰值越大、完全溶解温度也会越高。结合图3热力学平衡相图与图6非平衡凝固过程元素再分配规律，初步判断 α/γ 相界位置①点和②点的析出相为复杂碳化物，基体内③点处富Cr、Mo的短棒状析出相为 $\sigma(\chi)$ 相。图9e为 α/γ 界面上以魏氏组织长针状向基体内延伸扩展的析出相的线扫描能谱图，可见主要富Cr、Mo，贫Ni，在Mo含量相对较低的谱区，Ni含量反而较高；线扫描区域分析为 σ 相与二次奥氏体(γ_2)的混合组织，Cr、Mo作为铁素体稳定化元素，而 α/γ 相界作为“扩散通道”，能够为析出相的形核和长大创造有利条件；由于铸造偏析，结合图6分析， $\sigma(\chi)$ 相在 α/γ 相界会优先形核，铁素体基体的Cr、Mo原子将不断地朝着相界处扩散补充，这是 $\sigma(\chi)$ 相以长针状向铁素体内延伸扩展的

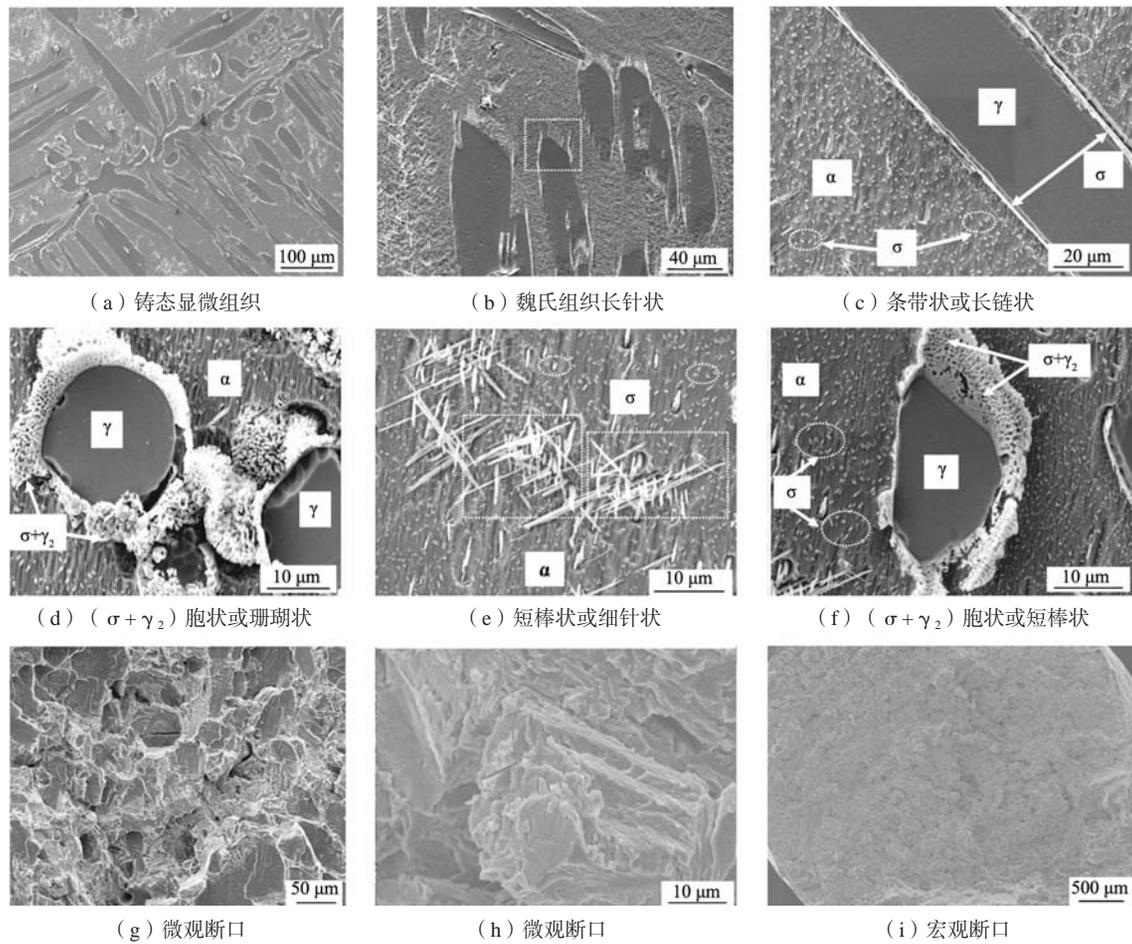


图8 CE3MN铸造双相不锈钢铸态显微组织与拉伸断口的SEM形貌

Fig. 8 SEM morphologies of as-cast microstructure and tensile fracture of CE3MN cast duplex stainless steel

主要原因。因此，高温 δ 铁素体的主要分解形式有两种：（1） $\delta \rightarrow$ 复杂碳化物 + γ_2 、 $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ；（2） $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ ^[14-15]。

实际上，双相不锈钢铸件在凝固过程或者气割冒口热作用下冷却速率越低，组织中高温 δ 铁素体相分解就越接近完全，即脆性 σ (χ) 相析出越快且相含量越高^[16-17]。CE3MN铸件在“水爆”以后周身及大冒口根部并未出现明显的脆化裂纹，但是在200 °C恒温预热后气割冒口、补贴等过程中，由于切口附近蓄热相对集中且冷却速率缓慢，相当于延长了其在脆性敏感温度范围内（600~1 000 °C、475 °C脆性温区）的停留时间，从而导致 σ (χ) 等金属间相的大量形成，局部热应力也会逐渐增加。碳元素在铁素体中的溶解度较低，随着温度的缓慢下降，C的溶解度将逐渐降低，Cr、Mo等合金元素在两相中的扩散速率也在变化，在气割热作用下的冷却过程中也难以完全抑制Cr的复杂碳化物析出，表现为C原子易被挤入并聚集于枝晶间区域。由于沿着 α/γ 相界富集了大量的与C原子化学亲和力很强的Cr、Mo原子，从而形成富Cr、Mo的复杂类

型碳化物，碳化物的形成一般导致钢脆化但不至于影响钢的力学性能，然而会对 $(\sigma + \gamma_2)$ 的共析形貌产生一定的影响^[18]，所形成的碳化物将进一步为 σ (χ) 相提供形核位点，降低 σ (χ) 相的形核势垒。总之， σ (χ) 相的形成主要受制于Cr、Mo原子在铁素体基体与 α/γ 相界面处扩散的影响。值得一提的是，Henrik Sieurin^[19]等指出，温度在900 °C以下，Cr原子在铁素体内的扩散速率约为Mo原子的一半，可以认为Mo原子的扩散是 σ (χ) 相形核长大的最主要原因，因此非常高的Cr、Mo含量有利于 σ (χ) 相的大量形成， σ (χ) 相一旦形成后会使得相界面周围的Cr、Mo含量急剧下降，Ni含量则相对增加，于是过饱和的Ni使铁素体逐渐失稳而转变为二次奥氏体 (γ_2)，造成附近Cr、Mo的富集，在 γ_2 附近又重新析出 σ 相，最终以共析转变形成 $(\sigma + \gamma_2)$ 胞状组织结构^[20]。CE3MN双相不锈钢铸态组织中，分布于铁素体基体内或 α/γ 相界面处（见图8a-f）的大量脆性 σ (χ) 相会严重地削弱钢的强塑性，在热应力或机械应力等作用下使相界面成为诱发裂纹的薄弱环节^[21-22]。

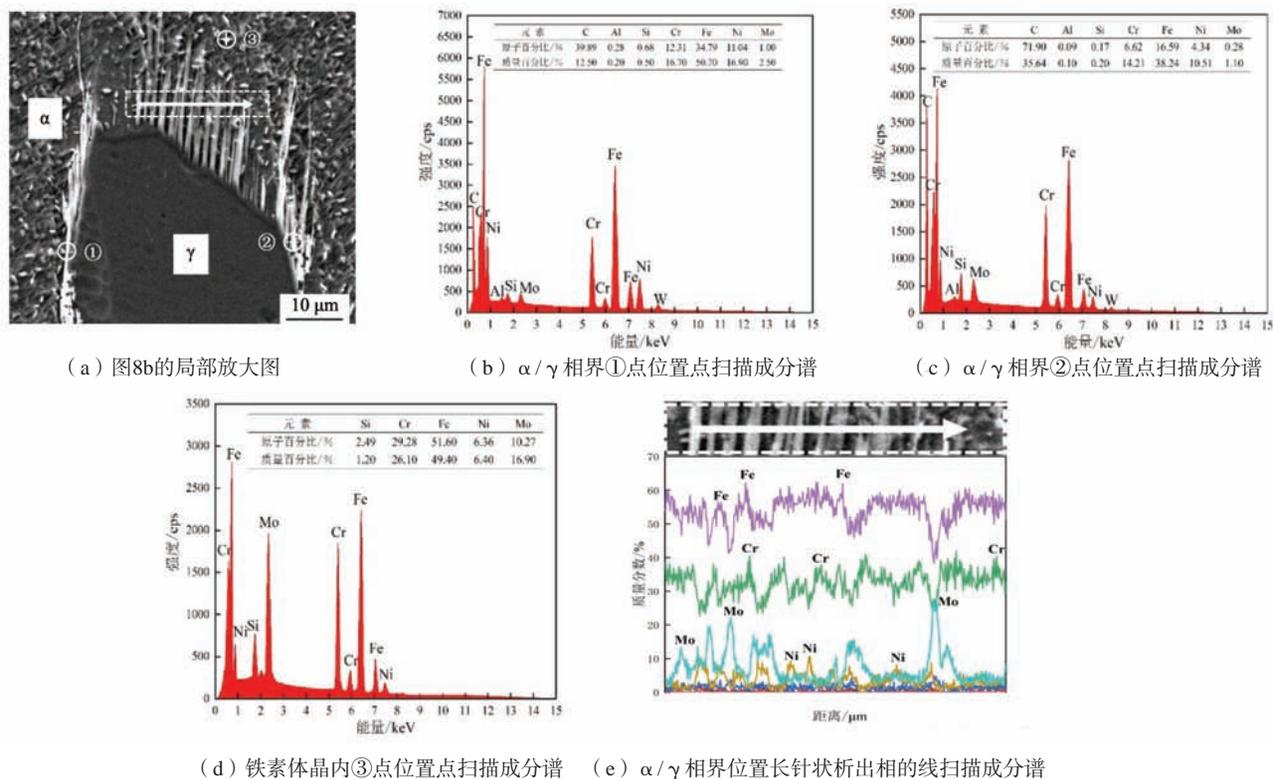


图9 铸态CE3MN铸造双相不锈钢SEM形貌与微区成分的EDS能谱分析

Fig. 9 SEM morphology and EDS microanalysis of chemical composition of as cast CE3MN cast duplex stainless steel

图10所示为CE3MN铸造双相不锈钢铸态组织的SEM形貌及面扫描元素分布情况，由图10b-h可知，C、N、Ni倾向于奥氏体偏聚，Cr、Mo更倾向于铁素体聚集，Cu、Fe在两相中大致均匀分布，其中Mo原子主

要以分散性团簇状形式存在，沿着 α/γ 相界附近富集了大量的C、Cr及Mo，而Cr、Mo的扩散是 $\sigma(\chi)$ 相析出的主要控制性因素之一。结合图9b-e分析，论证了富Cr、Mo的 $\sigma(\chi)$ 相主要存在于 α/γ 相界与铁素体

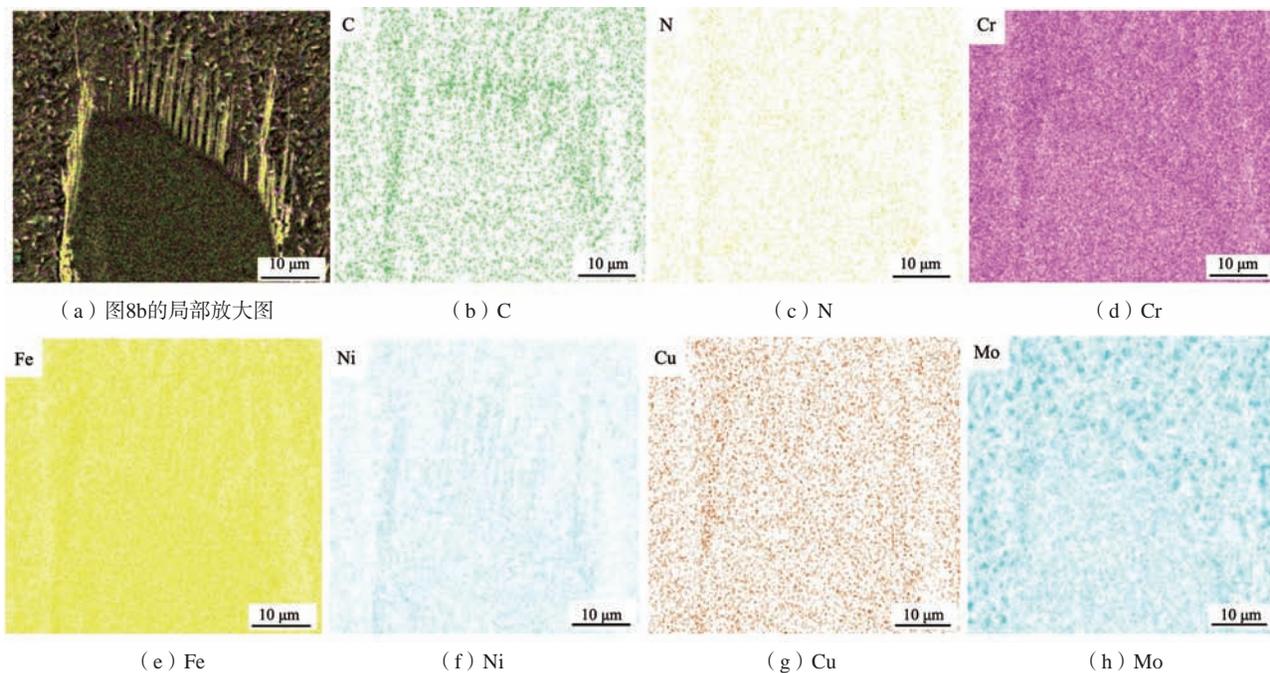


图10 铸态CE3MN铸造双相不锈钢的SEM形貌与各主要合金元素的面扫描分布情况

Fig. 10 SEM morphology and surface scanning distributions of major alloying elements of as cast CE3MN cast duplex stainless steel

晶内，常以魏氏组织长针状与短棒状形式析出。

CE3MN铸造双相不锈钢铸件在预热铸态冒口气割后的保温或缓慢冷却的过程中，由于铸造偏析极易从高温 δ 铁素体与 δ/γ 相界附近产生大量富Cr、Mo的一类具有TCP四方结构、硬而脆的 σ 相， σ 相是一种应该被严格控制的Fe-Cr-Mo型金属间化合物。FactSage8.2热力学计算软件中FSstel钢铁数据库对 σ 相的解释为：A8B4C18（其中，A代表Fe、Ni原子，B代表Cr、Mo原子，C代表Fe、Ni、Cr、Mo原子），即表达式： $(\text{Fe}, \text{Ni})_8(\text{Cr}, \text{Mo})_4(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{Mo})_{18}$ 。实际上由于大量Ni、Mo等原子的相互置换作用，其名义成分为 $(\text{Fe}, \text{Ni})_x(\text{Cr}, \text{Mo})_y$ ，据文献[23-24]显示： σ 相单胞内含有30个原子，空间群为 $P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$ ，垂直于C轴原子面上的原子分布构成六角网状结构，其晶胞结构如图11所示。

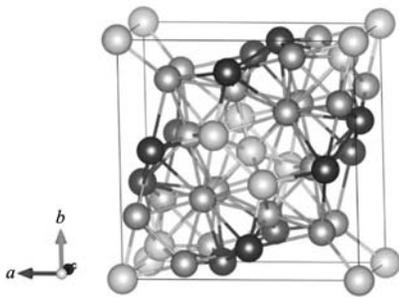


图11 σ 相结构示意图

Fig. 11 Schematic diagram of sigma phase structure

利用X'Pert Pro型X射线衍射仪对CE3MN铸造双相不锈钢铸态试样进行物相检测，同时应用MDI Jade 6.5软件对物相进行定性分析并且确定各物相具体的晶胞参数，得到的衍射谱如图12所示。由图12可知，CE3MN铸造双相不锈钢铸态组织主要由 α 、 γ 及 σ 相构成，其中 $\sigma(310)$ 相的衍射峰比较尖锐、相对衍射

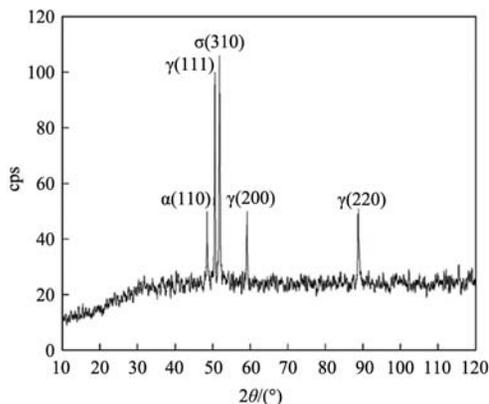


图12 铸态CE3MN铸造双相不锈钢的X射线衍射图谱

Fig. 12 X-ray diffraction pattern of as cast CE3MN cast duplex stainless steel

强度也最高， $\gamma(111)$ 相的相对衍射强度次之，说明在敏感脆性温度范围以内过长时间的停留过程中会加速高温 δ 铁素体发生共析分解形成 $(\sigma + \gamma_2)$ 胞状组织结构的进程，导致钢中奥氏体 $(\gamma + \gamma_2)$ 含量增加，铁素体含量减少，并且检测出奥氏体相主要在 (111) 、 (200) 、 (220) 晶面上析出。

然而，通过SEM(EDS)与XRD等手段均未能检测到 $\chi(\chi)$ 相的存在，众所周知， χ 相在双相不锈钢中一般是微量相，常在较低的温度和较窄的温度范围内析出，往往与 α/γ 相界处的 σ 相及复杂碳化物共存且不易区分，需要进一步采用TEM对其形貌进行鉴别和表征；从晶型转变的角度， χ 相的立方结构向 σ 相的四方结构转变是有利的，从体系能量角度， χ 相与铁素体之间的晶格错配关系更加倾向于形成具有高弹性畸变能的非共格界面，需要通过转化为TCP结构的 σ 相来释放出畸变能，故亚稳态 χ 相常作为 σ 相的形核位点或热力学前置相，即少量的 χ 相的快速析出至饱和后会转化为更为稳定的 σ 相。XRD物相分析结果与图9e中EDS分析结论一致，综合图3热力学平衡相图推断，该XRD物相分析论证了CE3MN铸造双相不锈钢铸态组织中主要析出相为 σ 相。

4 解决措施

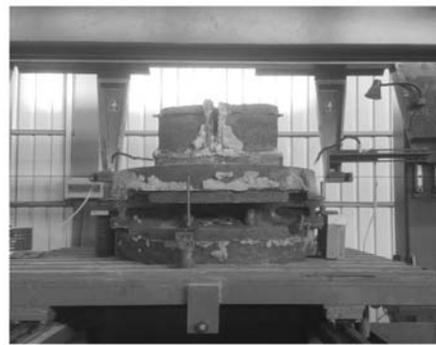
对于形状结构简单的中小型CE3MN精铸件，由于冷却速度较快，在脆性相析出敏感温度范围内停留时间很短，冷拆型壳后可以用等离子法切割浇冒系统，再适当调整升温速率进行固溶处理；对于结构复杂的厚大型CE3MN(5A)砂型铸件，常规使用碳弧气刨、电焊条或者氧炔焰法气割经过预热的铸态冒口时，易使冒口心部区域蓄热相对集中，从而导致散热速度非常缓慢，加上分批多次切割冒口后及时装炉进行200℃的保温阶段，冒口切割中心区域会长期的处于脆性相析出的敏感温度范围以内。生产过程中发现双相不锈钢铸件冒口根部容易形成大热节而产生机械粘砂，因此，铸造工艺上在保证冒口模数满足设计的前提下，应尽量减少大热节并且在分散的热节部位采用小的发热保温冒口。造型时在冒口根部、热节处及R角等位置采用铬铁矿砂作为面层砂，夯实砂型增强砂型紧实度。起模后，在型腔表面刷涂3~4次白刚玉或锆英粉涂料，熔炼时防止钢水严重氧化而引起的化学粘砂，出钢时降低浇注温度以减轻钢液对砂型的热侵蚀程度。将“水爆”后的毛坯铸件先进行固溶处理，气割冒口系统前千万不能进行200℃预热，这里强调区别于高合金马氏体耐热不锈钢或者合金钢等材质砂型铸件的浇冒系统；其次不宜采用传统的低效率、高成本的碳弧气刨或电焊条切割方法，而是采用钢筋-氧炔焰法或者

氧熔棒-氧炔焰法热冲割铸件浇冒口。即使冒口周围形成少量钢包砂等粘砂缺陷,同样能通过高压水射流的冲割火焰将粘砂部位彻底熔化并吹除,生产实践证明成效显著。然而,更为关键的是全过程必须对冒口根部切口中心高热量区域及周围本体采取不间断地喷水或淋水冷却而不能使用鼓风机强制冷却,进水流量可以根据铸件冒口大小进行适当的调整。与文献[25]所述

恰好相反,这里指出,针对CE3MN砂型铸件的大冒口应该分多次切割以确保热切口附近能够及时的散热降温,避免局部温度叠加过高而影响喷淋水的实际冷却效果,如图13a所示。冒口台宜留有20~30 mm的切割余量,切口中心及周围本体的平均温度要低于250 ℃^[26],或者采用锯床冷锯切除铸态冒口之后再行固溶处理,如图13b所示。



(a) 钢筋-氧炔焰法切割(固溶态)



(b) 锯床冷切割(铸态)

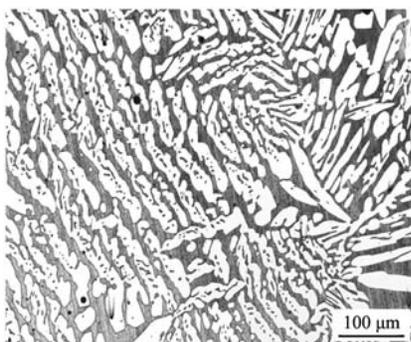
图13 CE3MN铸件冒口系统的切割方法

Fig. 13 Cutting methods of CE3MN casting riser system

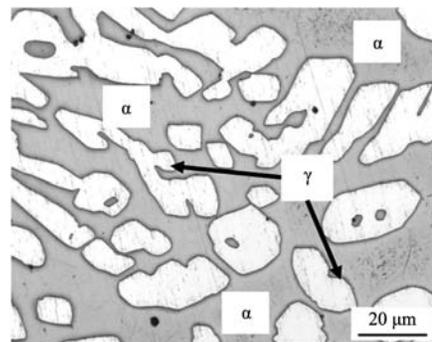
依据ASTM A995-20、ASTM A991-15和API 6A-18第21版的标准要求,确保热处理设备整体炉温均匀性(TUS)和系统精度检测(SAT)均检测合格,铸造双相不锈钢厚大型铸件固溶保温时间必须充足,使各类析出相重新溶解。鉴于工业高温电阻炉的非线性、大惯性及纯滞后等特征,CE3MN铸造双相不锈钢砂型铸件的保温时间一般以其最大有效壁厚 $[(\delta_{\max})/(25 \text{ mm/h}) + (2\sim 4)h]$ 计算为宜。采用 $(1\ 140 \pm 14)^\circ\text{C}$ 、随炉冷至 $1\ 045^\circ\text{C}$ 出炉,循环水急速冷却的固溶处理。经过硝酸水蚀刻的固溶态组织形貌,如图14所示。由图14a-b可知,端部圆钝的奥氏体均匀镶嵌在铁素体基体上,并且两相比例接近1:1,铁素体基体与 α/γ 相界非常干净,说明铸态析出相已经完全溶解。室温拉伸断口和

冲击断口的SEM形貌分别如图15a、b所示,可见室温拉伸、冲击断口大部分呈现韧窝形貌,韧窝底部有许多分散细碎的夹杂物颗粒,分析两种断口均为韧窝断口,断裂方式为典型的韧性断裂。

生产实践表明,对于CE3MN(5A)铸造双相不锈钢厚大型砂型铸件,先对毛坯进行固溶处理,使铸态析出相完全溶解,再采用钢筋-氧炔焰法或氧熔棒-氧炔焰法热冲割铸件浇冒口系统是合适的;或者利用锯床冷锯切铸态冒口后再进行固溶处理,效果显著。按照此工艺流程,实际生产中既可以避免CE3MN砂型铸件冒口根部中心由于热切割作用可能导致的脆化裂纹,又能得到理想的两相组织与优异的综合力学性能及抗腐蚀能力。



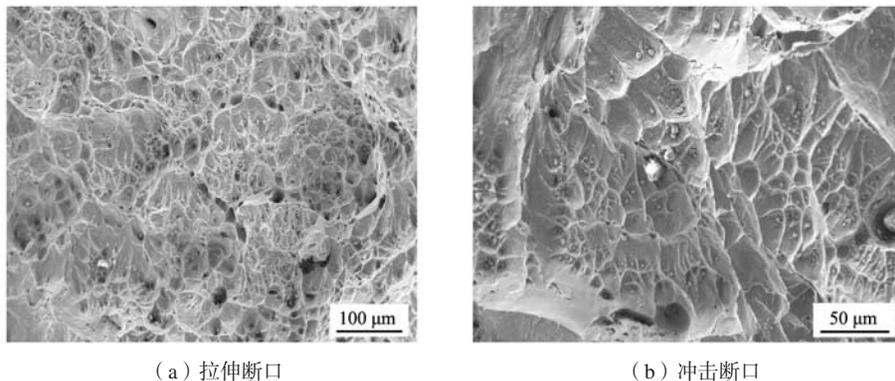
(a) 低倍



(b) 高倍

图14 CE3MN铸造双相不锈钢的固溶态OM形貌

Fig. 14 OM morphologies of solid-solution state CE3MN cast duplex stainless steel



(a) 拉伸断口

(b) 冲击断口

图15 CE3MN铸造双相不锈钢固溶态断口的SEM形貌

Fig. 15 SEM morphologies of fractures of solid solution state CE3MN cast duplex stainless steel

5 结论

(1) CE3MN球阀体铸件经过200 °C预热气割冒口后持续保温或缓慢冷却过程中,析出 σ (χ)相使材料脆化是裂纹产生的主要原因。

(2) CE3MN铸造双相不锈钢非平衡凝固末期残余液相内Cr、Ni及Mo正偏析严重并倾向于枝晶间区域富集,Fe为负偏析则主要在枝晶轴区偏聚,高温 δ 铁素体的主要分解形式有两种: $\delta \rightarrow \text{碳化物} + \gamma_2$ 、 $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$, α/γ 相界面处主要析出相为复杂类型碳化物与 σ (χ)相。

(3) CE3MN铸态组织中主要析出相为富Cr、

Mo, 贫Ni脆性 σ 相,其主要以短棒状、细针状形式分布于铁素体内或以长链状、条带状、珊瑚状、($\sigma + \gamma_2$)胞状及魏氏组织长针状等形式存在于 α/γ 相界。

(4) 对于厚大型CE3MN铸件,先对毛坯进行固溶处理,使铸态析出相完全溶解,再采用钢筋-氧炔焰法或氧熔棒-氧炔焰法热冲割铸件浇冒口系统是合适的,或者利用锯床冷锯切铸态冒口后再进行固溶处理,按此工艺流程,生产中既可以避免铸件冒口根部中心由于热切割作用可能导致的脆化裂纹,又能得到理想的两相组织与优异的综合性能。

参考文献:

- [1] 陈亚涛, 王灵水, 袁金仪, 等. 超级双相不锈钢5A泵壳铸件裂纹缺陷分析与消除[J]. 材料开发与应用, 2022, 37(2): 67-70.
- [2] 张东红, 于汇峰, 王喜玉. A890-5A超级双相不锈钢核泵铸件裂纹缺陷的消除[J]. 热加工工艺, 2014, 43(1): 90-91.
- [3] 詹传刚. CE3MN双相不锈钢铸件裂纹缺陷的消除[J]. 铸造, 2004(2): 153-154.
- [4] 梁承伟. 铸造合金CE3MN的裂纹分析及改进[C]//第一届泛珠三角区域(9+2)铸造学术暨信息交流会, 2012.
- [5] 李鉴光, 陈继志, 李镜银. 5A超级双相不锈钢导流壳铸件冷裂分析及解决对策[J]. 铸造技术, 2014, 35(4): 832-833.
- [6] 曹启稳, 张其云, 戴平, 等. 冷却工艺对A995-5A双相不锈钢厚大铸件裂纹缺陷的影响[J]. 铸造, 2020, 69(1): 62-65.
- [7] 雷鹏飞, 卫心宏, 周彤, 等. 超级双相不锈钢材质CE3MN的试验研究[J]. 铸造设备与工艺, 2023(2): 19-21.
- [8] 王世滨, 李景, 吴彦军. 固溶及时效处理对CE3MN超级双相不锈钢铸件组织及性能的影响[J]. 电站系统工程, 2016, 32(5): 80-82.
- [9] 刘晨璐, 王爱琴, 王行. 固溶处理温度对5A双相不锈钢组织性能的影响[C]//中国机械工程学会, 铸造行业生产力促进中心. 2021中国铸造活动周论文集. 2021.
- [10] 孙志标. 大口径5A超级双相不锈钢球阀铸件的研制[C]//中国铸造协会, 《铸造工程》杂志社. 第十九届中国铸造协会年会论文集. 2023.
- [11] 卢艳东, 田洪志. 超级双相不锈钢球阀腐蚀泄漏预防措施[J]. 发电设备, 2021, 35(3): 177-184.
- [12] 王行, 王爱琴, 李昌义, 等. 大口径超级双相不锈钢球阀的研制[J]. 铸造, 2022, 71(12): 1485-1489.
- [13] 李惠, 宋志刚, 丰涵, 等. Cr、Mo对超低碳双相不锈钢的 σ -相析出行为和耐蚀性能的影响[J]. 特殊钢, 2015, 36(3): 57-60.
- [14] MARTINS M, CASTELETTI LC. Sigma phase morphologies in cast and aged super duplex stainless steel[J]. Materials Characterization, 2009, 60: 792-795.
- [15] LOPEZ N, CID M, PUIGGALI M. Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels[J]. Corrosion Science, 1999, 41(8): 1615-1631.
- [16] 沈楚, 邹德宁, 赵洁, 等. 凝固冷却速率对2507超级双相不锈钢微观组织的演变及耐蚀性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 74-79.

- [17] 王晓峰, 陈伟庆, 郑宏光. 冷却速率对00Cr25Ni7Mo4N超级双相不锈钢析出相的影响 [J]. 钢铁, 2009, 44 (1): 63-66.
- [18] LEE K M, CHO H S, CHOI D C. Effect of isothermal treatment of SAF 22005 duplex stainless steel on migration of δ/γ interface boundary and growth of austenite [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 285, 156-161.
- [19] SIEURIN H, SANDSTROM R. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205 [J]. Materials Science and Engineering A, 2007, 271: 271-276.
- [20] 白青青, 张志宏, 郑淮北, 等. 2507超级双相不锈钢中 σ 相的析出行为 [J]. 金属热处理, 2022, 47 (4): 108-115.
- [21] 李杰, 王景成, 赵芳欣, 等. 双相不锈钢铸件裂纹的形成原因及对策 [J]. 铸造, 2015, 64 (6): 590-592.
- [22] 吴玖. 双相不锈钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [23] 林苏华. σ 相析出对双相不锈钢力学性能影响及机理 [D]. 马鞍山: 安徽工业大学, 2018.
- [24] 梁田. 核电用双相不锈钢中 σ 相析出机制研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [25] 沈高峰, 吴新村. 超级双相不锈钢SAF 2507裂纹缺陷 [J]. 特种铸造及有色合金, 2012, 32 (11): 1051-1053.
- [26] 李永新. 大型双相不锈钢材料铸件研发及应用 [Z]. 宁夏回族自治区: 共享铸钢有限公司, 2021.

Causes and Prevention of Cracks in CE3MN Duplex Stainless Steel Castings

SU Xue-hu

(Jiangsu Wanheng Casting Industry Co., Ltd., Yancheng 224000, Jiangsu, China)

Abstract:

For the CE3MN cast super duplex stainless steel used in the valve body of 30"-300 Lb up-mounted ball valve, the causes of crack formation in the CE3MN duplex stainless steel castings during cutting the as-cast risers before solid solution treatment were investigated by using the FactSage8.2 thermodynamic calculation software and FSstel professional database combined with optical microscopy(OM), scanning electron microscopy and accompanying energy dispersive spectroscopy(SEM&EDS), X-Ray diffraction(XRD)and other microstructure characterization instruments in this paper. The results demonstrate that in the processes of slow heating or slow cooling within the sensitive temperature range of a series of brittle precipitated phases, a large number of the Cr and Mo element rich intermetallic compound sigma phases, which detrimental to the performance of CE3MN duplex stainless steel castings, may generate due to severe segregation of chemical components, and the intermetallic phases dispersedly distribute in the ferrite matrix in forms of short rod-like and fine needle-like structures, or distribute at the boundaries of α/γ phases in forms of long chain-like, banding-like, coral-like, $(\sigma+\gamma_2)$ cellular shape-like, long needle-like widmannstatten structure and so on. Production practice further showed that the solid solution treatment was carried out in advance to eliminate the possible as-cast brittle σ phases and inhibit the formation and expansion of cracks before cutting the risers of CE3MN duplex stainless steel castings, or firstly using sawing machine to cut the as-cast risers under cold condition and then carry out the solid solution treatment, the temperature factor causing cracks could be fundamentally avoided.

Key words:

CE3MN cast duplex stainless steel; thermodynamic calculation; solidification and phase transition; as-cast structure; σ phase; crack