

微量元素对 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体抗氢钢 微观凝固偏析的影响*

谭 军 马禄铭 梁国军 李守新 李依依
(中国科学院金属研究所材料疲劳与断裂国家重点实验室, 沈阳 110015)

摘 要 利用金相法和电子探针研究了微量元素 P, C, Si 和 Nb 对采用低偏析均质化技术炼制的 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体抗氢钢凝固组织和微观偏析的影响. 结果表明, 降低 P, C 及 Si 的含量有利于 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体凝固组织枝晶细化, Nb 保持适当的含量对枝晶细化有利, 分别减少 P, C, Si 和 Nb 在实验钢中的含量不仅能大幅降低元素自身的偏析, 而且不同程度地影响到其它元素偏析.

关键词 微量元素, 偏析, 枝晶, Cr-Ni-Mn-N 钢

中图分类号 TG142.25, TG142.1

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(1999)08-0809-07

EFFECT OF TRACE ELEMENT ON THE MICROSEGREGATION IN Cr-Ni-Mn-N AUSTENITIC STEELS

TAN Jun, MA Luming, LIANG Guojun, LI Shouxin, LI Yiyi

State Key Laboratory for Fatigue and Fracture of Materials, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015

Correspondent: TAN Jun, Tel: (024)23843531-55659

Manuscript received 1999-02-04, in revised form 1999-05-06

ABSTRACT The metallographic examination and electron probe analysis have been carried out to investigate the effect of trace element (P, C, Si, Nb) on the solidification microstructure and the solidification microsegregation in Cr-Ni-Mn-N austenitic hydrogen resistant steels. The results show that lowering the contents of P, C and Si is beneficial to the formation of fine dendrite in the Cr-Ni-Mn-N steels, but for element Nb, there is an appropriate content. Respective reduction of P, C, Si and Nb not only can decrease the segregation of the element itself greatly, but also can influence the segregation of other elements in different degrees.

KEY WORDS trace element, microsegregation, dendrite, Cr-Ni-Mn-N steel

Cr-Ni-Mn-N 奥氏体钢适合于高压氢条件下工作的容器与构件, 它在氢环境中具有很好的塑性和韧性^[1,2]. 这类钢在炼制过程中都不可避免地带入 P 和 S 杂质和其它微量元素. P 和 S 等微量元素是造成微观凝固偏析的主要元素, 这些元素在终凝区严重偏析, 使合金中出现低熔点区, 进而导致合金在热加工过程中出现微裂纹等缺陷, 成为氢沉积的场所. 因此控制或降低某些微量元素含量成为提高 Cr-Ni-Mn-N 合金的抗氢性能、焊接性能及其它性能的一个重要途径.

微量元素在高温合金中作用的研究工作^[3-5] 已有较多

报道, 但多集中于研究元素对合金的组织性能和某种元素的单一作用^[6,7]. 中国科学院金属研究所对微量元素在高温合金凝固偏析中的作用进行了多年研究^[8], 发现控制 P, Zr, B 和 Si 等微量元素的含量, 合金的凝固偏析可以得到显著降低, 并且发展了 M17L, M17F 等系列低偏析高温合金. J75 和 J90 是我国研制成的低偏析沉淀强化抗氢钢, 通过降低 P 的含量使 J90 合金中 Nb 和 Ti 的初凝平衡分配系数有所提高^[9], 使合金 Nb 和 Ti 的分布更均匀, 改善了合金的抗氢性能; 而 J75 合金通过降低 P 和控制 Si 含量使合金的抗氢性能及综合性能得到改善^[10].

J40 和 J50 抗氢钢都是我国近年来研制成功的两种 Cr-Ni-Mn-N 型奥氏体钢^[9,10], 同以往钢种研制一样, 由于缺少微量元素对 Cr-Ni-Mn-N 钢凝固偏析规律的研究, 造成极大的技术困难和成本上升. 因此, 迫切需要确定

* 收到初稿日期: 1999-02-04, 收到修改稿日期: 1999-05-06

作者简介: 谭 军, 男, 1971 年生, 博士生

微量元素对凝固偏析的作用,从而有选择地控制元素含量,以促进合金的均质化,降低技术难度和成本,并且为判断Cr-Ni-Mn-N合金材质优劣提供重要依据。

本文实验选择合金元素及微量元素较多的22Cr-13Ni-5Mn-N奥氏体钢(J50)来进行研究。

1 实验方法

在高频真空感应炉炼制了14炉实验钢钮扣样品,每个样品重30g。高频炉真空度为 1.33×10^{-2} Pa,熔化后充Ar气,利用特殊装置充分进行电磁搅拌,使钢液成分均匀化。实验钢的微量元素含量示于表1中。实验钢样品的主成分及不变元素含量(质量分数,%)均为:Cr 22.0, Ni 13.0, Mn 5.3, N 0.32, Mo 2.5, V 0.2, S 0.005, Fe 余量。实验钢的样品分成四组: I组变化P含量、II组变化C含量、III组变化Si含量、IV组变化Nb含量。在每个钮扣样品上截取相同的部位进行抛光,然后用10%的铬酸进行电解腐蚀。样品的组织观察采用光学显微镜和JEM360扫描电镜。利用Combax-Micro电子探针针对凝固组织枝晶干心部和枝晶间的成分作定量测定,每个样品的测量点均在50以上。用元素在枝晶干心部的成分与合金的平均成分之比求出元素初凝平衡分配系数 K_x^* ;通过枝晶干心部及枝晶间成分的测量,求出元素偏析比 δ ,分别表示为

$$K_x^* = \frac{c}{c_0}; \quad \delta = \frac{c_{\max}}{c_{\min}}$$

其中, c 为合金凝固组织中元素在枝晶干处的浓度, c_0 为元素合金中平均浓度, c_{\max} 是元素在凝固组织中的最大浓度,而 c_{\min} 即为元素在凝固组织中的最小浓度。

根据Scheil方程,偏析在很大程度上取决于初凝平衡

分配系数

$$c_s^* = K_x^* c_0 (1 - f_s)^{K_x^* - 1}$$

式中, c_s^* 是已凝固体积分数 f_s 的固相成分, K_x^* 为溶质的平衡分配系数(即初凝平衡分配系数), c_0 含义同上。从公式中可以看出,当 $K_x^* = 1$ 时,液相凝固时,溶质元素均匀分布;但随着 K_x^* 值的减小(或增大),初凝区和终凝区的成分就会出现差异,即形成偏析,并且 K_x^* 偏离1越多,产生的偏析越严重。元素偏析比 δ 值越大,表示偏析越严重。当 δ 值为1时,表示无偏析。

2 实验结果与讨论

通过对实验钢进行电子探针测定分析,可得初凝平衡分配系数(K_x^*)及元素偏析比(δ)。表2给出了分别变化P, C, Si及Nb时样品中P, C, Cr, Si和Nb五种元素的 K_x^* 值。为了清楚起见,图1示出了微量元素含量对几种元素 δ 值的影响。

2.1 磷对凝固偏析的影响

I组实验钢凝固组织金相观察表明,高P含量(0.3%)的钢凝固组织中枝晶粗大(见图2a),在一次枝晶间形成致密的线状偏析,在枝晶交叉处有明显的富集了溶质的残余液体终凝区,在合金中残余液体终凝区由于溶质强烈富集,降低了线状偏析点的终凝温度,这不仅对合金的铸态使用造成危害,而且因其具有组织遗传性,使其在以后加工过程难以消除,降低合金综合性能。随着P含量降低枝晶组织变细,一次枝晶间线状偏析物减少,当P含量降至0.003%时,枝晶变得细小,一次枝晶间线状偏析消失(见图2b);这表明降低P含量可以细化枝晶并消除线状偏析。

由表2中I组可见,当P含量为0.30%时,P, C, Nb

表1 实验钢的微量元素含量

Table 1 Trace element content of test alloys

Steels No.	Group	(mass fraction, %)			
		P	C	Si	Nb
1	I	0.3	0.04	0.3	0.2
2	I	0.028	0.04	0.3	0.2
3	I	0.003	0.04	0.3	0.2
4	II	0.03	0.34	0.3	0.2
5	II	0.03	0.19	0.3	0.2
6	II	0.03	0.071	0.3	0.2
7	II	0.03	0.04	0.3	0.2
8	II	0.003	0.016	0.3	0.2
9	III	0.03	0.04	1.5	0.2
10	III	0.03	0.04	0.33	0.2
11	III	0.03	0.04	0.075	0.2
12	IV	0.003	0.015	0.07	0.70
13	IV	0.003	0.015	0.07	0.15
14	IV	0.003	0.015	0.07	0.03

表2 微量元素含量对实验钢初凝平衡分配系数(K_x^*)的影响

Table 2 Effect of trace element content on primary solidification equilibrium partition coefficients (K_x^*)

Steels No.	Group	K_P^*	K_C^*	K_{Cr}^*	K_{Si}^*	K_{Nb}^*
1	I	0.22	0.44	0.69	0.94	0.78
2	I	0.39	0.51	0.91	0.83	0.82
3	I	0.92	0.73	0.98	1.0	0.86
4	II	0.16	0.35	0.96	0.83	0.48
5	II	0.24	0.43	0.97	0.81	0.56
6	II	0.36	0.47	0.94	0.82	0.74
7	II	0.39	0.51	0.91	0.83	0.82
8	II	0.71	0.89	1.0	0.96	0.95
9	III	0.89	0.45	0.94	0.432	0.47
10	III	0.74	0.55	0.99	0.88	0.74
11	III	0.94	0.73	0.99	1.0	0.97
12	IV	0.61	0.73	0.97	0.98	0.13
13	IV	0.74	0.84	0.98	1.0	0.48
14	IV	0.76	0.81	0.97	1.0	0.98

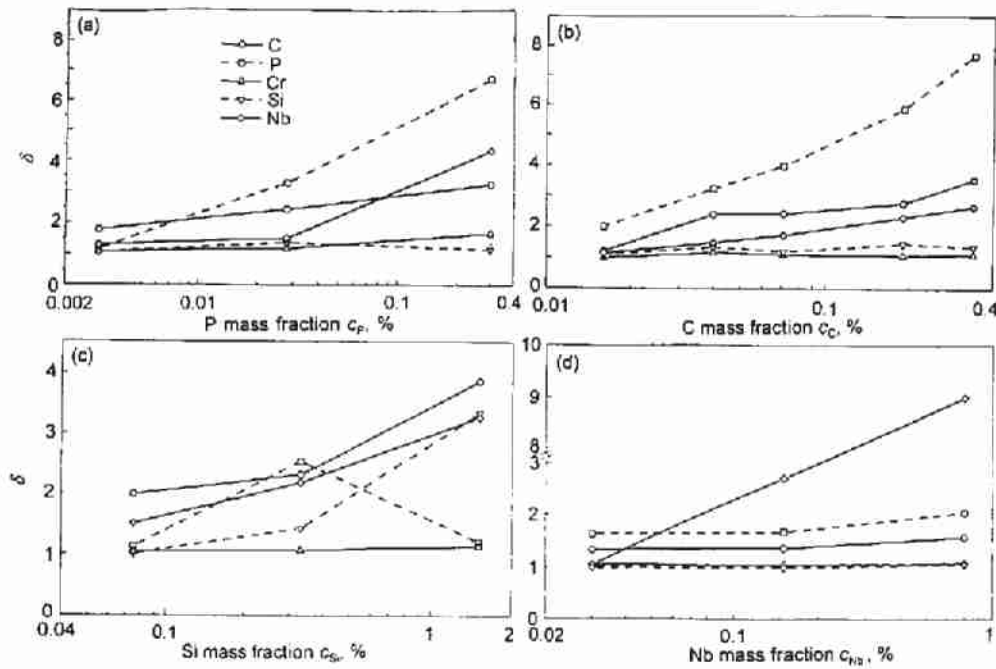


图 1 微量元素含量对实验用钢中 P, C, Si, Nb 及 Cr 元素偏析比 (δ) 的影响

Fig.1 Change of Cr and trace element segregation rate (δ) with P(a), C(b), Si(c) and Nb(d) content in Cr-Ni-Mn-N steels

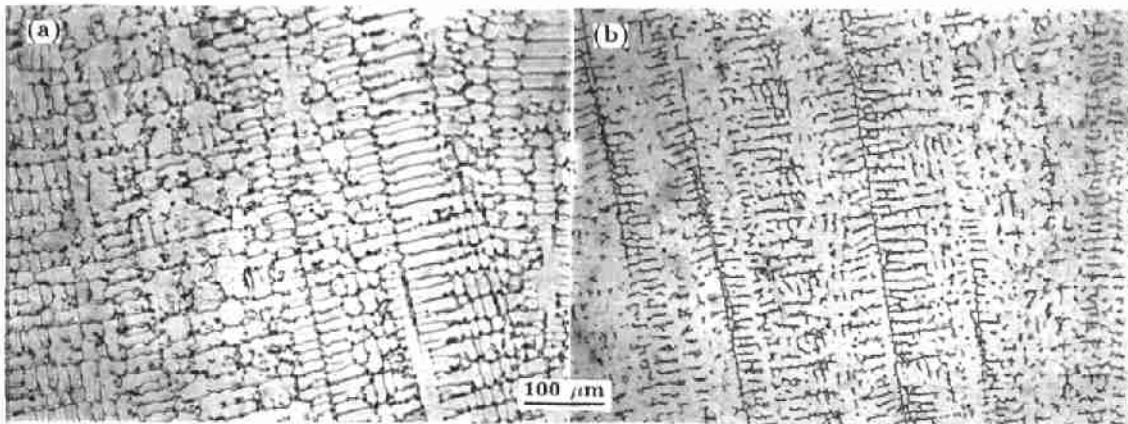


图 2 磷含量对实验钢凝固组织的影响

Fig.2 Effect of P content (mass fraction) on the solidification microstructure of Cr-Ni-Mn-N steels

(a) 0.3% (b) 0.003%

及 Cr 的 K_2^* 值都远低于 1, 这表明在开始凝固时在固/液界面的两侧 P, C, Nb 及 Cr 的含量有一个很大的梯度, 图 1a 显示出高 P 含量不仅强烈促进 P 自身的偏析, 还较大地增加了 Nb 和 C 的偏析, 而且对主元素 Cr 偏析起了促进作用, 当 P 含量为 0.028% 时, P 自身的偏析比仍高达 3.25, δ_{Cr} 及 δ_{Nb} 大幅降低, δ_C 从 3.22 降到 2.41, 偏析程度仍然较高, 当 P 的含量降至 0.003% 时, 由表 2 中 I 组显示出 P, C, Cr 及 Nb 的初凝平衡分配系数接近于 1, 这

说明 P 含量为 0.003% 的样品在凝固过程中, 液/固两侧元素浓度梯度很小, 在凝固组织中元素分布趋于均匀化, 各元素的偏析比都接近 1. 以上结果表明 P 是一种强烈促进偏析元素, 为了实现 Cr-Ni-Mn-N 合金的均质化, 应该努力降低 P 含量. 此外, 从表 2 中 I 组与图 1a 还可以看出, 变化 P 含量对 Si 的 δ 及 K_{Si}^* 值影响较小.

图 3 给出了 P 含量为 0.3% 及 0.003% 的实验钢凝固组织的 P 元素面分布图, 在图 3a 中可以看出有 P 元素 (白

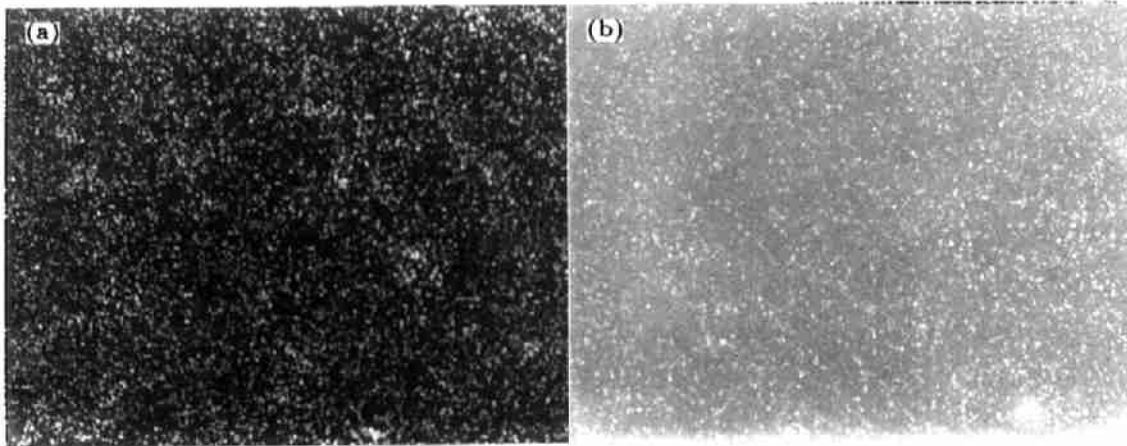


图3 磷元素的面分布图

Fig. 3 Distribution maps of P with different P content (mass fraction) in Group I
(a) 0.3% (b) 0.003%

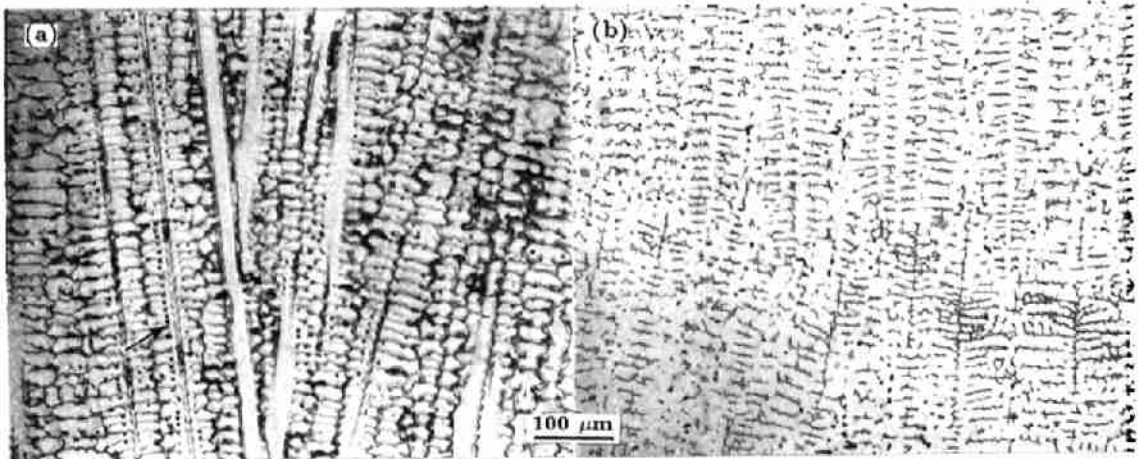


图4 碳含量对实验钢凝固组织的影响

Fig. 4 Effect of C content (mass fraction) on the solidification microstructure of Cr-Ni-Mn-N steels
(a) 0.19% (b) 0.04%

点)聚集成团状,呈现出强烈的偏析,而在图 3b 中清楚地显示出当 P 含量降至 0.003% 时, P 的分布趋于均匀。

2.2 碳对凝固偏析的影响

对 II 组实验钢研究了 C 的影响;该组钢样品的 C 含量(见表 1)。图 4 给出了 C 含量为 0.19% 及 0.04% 的 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体钢的凝固组织枝晶图。

可见在高 C 含量情况下,凝固组织中形成大量粗大的枝晶干,在枝晶之间存有很多线状偏析(图中箭头所指处);而低 C 的实验钢中没有这种组织,形成的是较均匀细小的枝晶,消除了危害合金铸态性能和热加工性能的线状偏析,因此从凝固组织方面考虑在炼制 Cr-Ni-Mn-N 钢时降低 C 含量是必要的。

C 是钢中的强化元素,同时它也促进了钢中其它元素的凝固偏析。表 2 中 II 组分别列出了不同 C 含量时的 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体钢中相应的元素初凝平衡分配系数

K_2^* 值。

由表 2 中 II 组及图 1b 可见,当 C 含量为 0.34% 时, C 本身的 K_C^* 以及 K_P^* 与 K_{Nb}^* 值都远小于 1,说明三种元素凝固过程中在固/液界面两侧有较大梯度,从而导致其严重的偏析,其中 P 的偏析最为严重,偏析比高达 7.68。在 C 含量从 0.34% 降到 0.04% 的过程中, C, P 和 Nb 三种元素的 K_2^* 都逐渐增大,说明降低了三种元素在固/液界面两侧浓度梯度。由图 1b 可看出, C 的偏析比在 C 含量从 0.34% 减少到 0.19% 过程中有较大降低,而 C 含量从 0.19% 减少到 0.04% 过程中 C 偏析降低缓慢。在 C 含量减少的整个过程中, P 偏析比降低最为明显,说明在冶炼过程中降低 C 含量会大幅降低 P 的偏析,而 Nb 的偏析比逐步降低。当 C 含量为 0.016%, C 的偏析比又有大幅度降低, C 和 Nb 的 K_2^* 值都接近于 1,两种元素在合金中均匀分布,同时在实验过程中发现,主元素 Cr 和 Si 的 K_2^*

值接近 1, 从图 1b 也可以看出, 这两种元素偏析基本上不受 C 含量变化的影响, Si 及主元素 Cr 在钢中是均匀分布的。C 含量为 0.016% 样品的情况比较理想, 这是由于该样品不仅 C 含量低, 而且 P 含量 (0.003%) 比 II 组中其它实验钢低一个数量级的缘故, 它的 K_{Si}^* 及 δ 测定值反映了低 C 与低 P 的交互作用。上述结果表明: 低 C 和低 P 的 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体钢是低偏析的均质化钢。

Cr-Ni-Mn-N 钢高 C (0.34%) 和低 C (0.016%) 情况下的 C 元素的面分布图, 如图 5 所示。含 C 高的钢 (见图 5a) 中 C 出现严重偏析, 局部出现聚集, 当 C 含量为 0.016% 时, C 的分布比较均匀, 这进一步说明为了实现均质化, 必须较大幅度降低 C 含量。

2.3 Si 对凝固偏析的影响

对 III 组实验钢研究了 Si 的影响, 该组钢样品的 Si 含

量 (见表 1)。图 6 为实验钢的凝固组织照片, 可见高 Si 含量钢凝固组织中一次枝晶干粗大, 并且其二次枝晶间距明显比低 Si 钢的大, 这说明在相同熔炼条件下, Si 含量增加导致冷却速度降低。低 Si 含量钢凝固组织中的枝晶细小均匀。

表 2 中 III 组列出了不同 Si 含量时 Cr-Ni-Mn-N 钢中几种元素的 K_{Si}^* 值, 图 1c 示出了钢中 Si 含量对 δ 值的影响。从表中可以看出在 Si 含量为 1.5% 时, K_{Si}^* , K_{Nb}^* 和 K_C^* 都偏离 1 较大的幅度, 表明在凝固过程中固 / 液界面两侧有很大浓度梯度, 在 K_{Si}^* 值较小的情况下, 这些元素将在固 / 液界面的液相一侧富集, 形成严重偏析, 也说明 Si 元素对 Nb 和 C 偏析具有强烈促进作用。随着 Si 含量的降低, K_{Si}^* , K_{Nb}^* 和 K_C^* 都逐渐增加, 说明这几种元素在固 / 液界面两侧浓度梯度减小, 从图 1c 中可以看出, Si 自身偏析大幅降低, 当 Si 含量为 0.075% 时, C 和 Nb 的偏析也

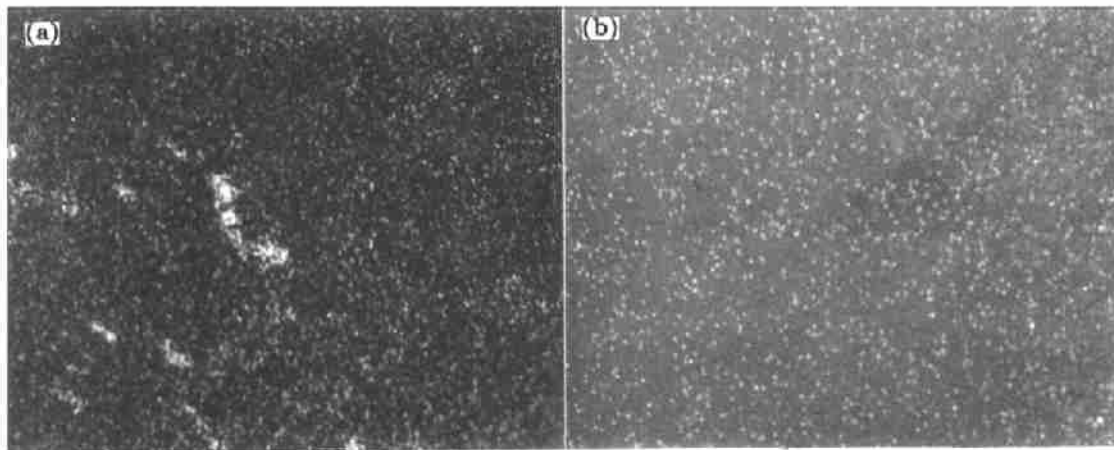


图 5 碳元素的面分布图

Fig. 5 Distribution maps of C with different C content (mass fraction) in Group II
(a) 0.34% (b) 0.016%

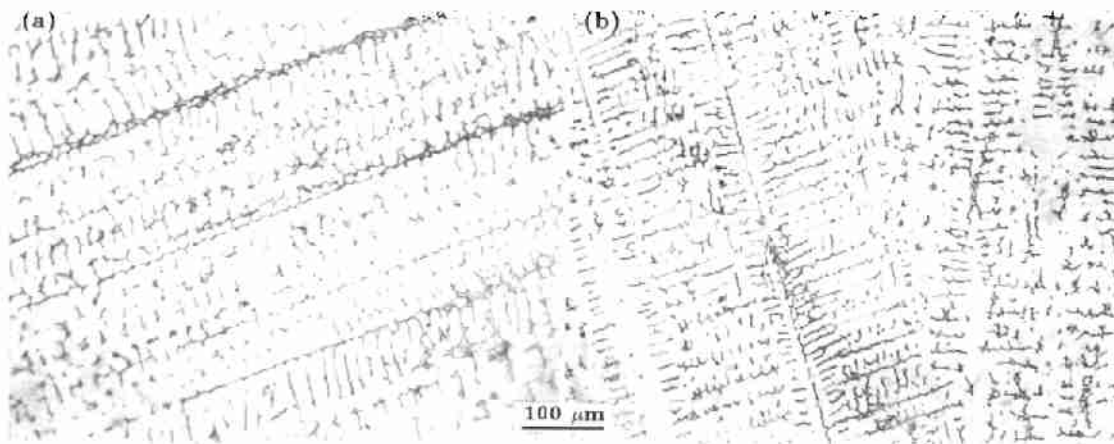


图 6 Si 含量对实验钢凝固组织的影响

Fig. 6 Effect of Si content (mass fraction) on the solidification microstructure of Cr-Ni-Mn-N steels
(a) 1.5% (b) 0.075%

得到明显降低, Si 已接近均匀分布。

本实验还发现, Si 含量从 1.5% 降到 0.075% 过程中, P 元素的 K_p 有一个先降后升的过程, 在图 1c 中看到, δ_p 随着 Si 含量降低先升后降, 形成一个峰值, 在 P 含量为 0.075% 时, P 的分布趋于均匀, 所以在冶炼低偏析 Cr-Ni-Mn-N 钢时, 为降低 P 偏析应适当控制 Si 含量。另外, 主元素 Cr 的 K_C 值始终接近于 1, 表明 Cr 趋于均匀分布, 受 Si 含量变化影响极小。

图 7 为高 Si(1.5%) 及低 Si(0.075%) 含量实验钢的 Si 元素面分布图, 明显可见, 当 Si 含量低时 Si 元素分布比较均匀。

2.4 Nb 对凝固偏析的影响

对 IV 组实验钢研究了 Nb 的影响, 该组钢样品的 Nb 含量分别为: 0.70%, 0.15% 及 0.03%。Nb 对

Cr-Ni-Mn-N 钢凝固组织的作用较复杂, 当 Nb 含量高(0.70%Nb)时, 形成的凝固组织枝晶间距小(见图 8a), 一次枝晶间没有形成线状偏析, 含 0.15%Nb 的实验钢(见图 8b)凝固组织中枝晶间距明显增大, 并且枝晶数量减少, 这样相应地一次枝晶间共晶区扩大, 有利于以后的组织晶粒细化; 而 Nb 含量为 0.03% 钢的凝固组织枝晶又变得粗大, 枝晶数量显著增加, 一次枝晶间互相交联, 说明 Nb 含量过低不利于以后钢的性能改善。

图 9 为 Nb 元素在实验钢中的面分布图, 从图 9a 可以看出, 高 Nb 含量时, Nb 元素自身聚集成团, 偏析严重; 而低 Nb 含量时, Nb 元素在钢中分布比较均匀。

表 2 中列出了含不同量 Nb 的第 IV 组 Cr-Ni-Mn-N 实验钢的 K_p 值, 图 1d 示出了第 IV 组钢中 Nb 含量对元素偏析比 δ 的影响。

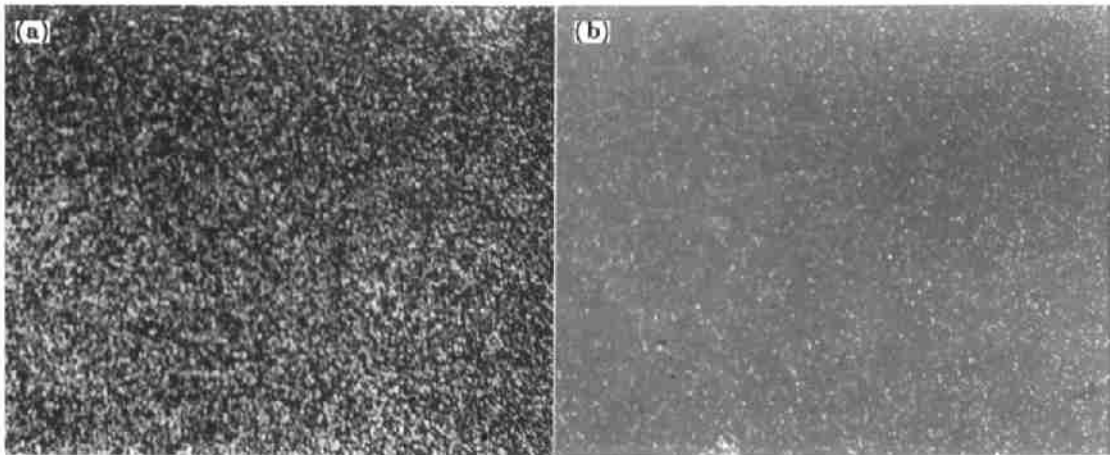


图 7 Si 元素的面分布图

Fig. 7 Distribution maps of Si with different Si content (mass fraction) in Group III
(a) 1.5% (b) 0.075%

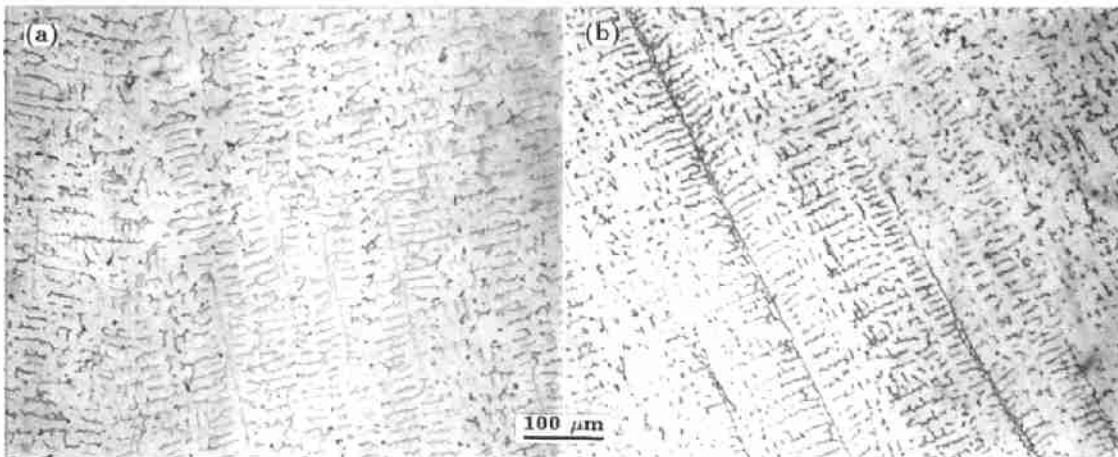


图 8 Nb 对实验钢凝固组织的影响

Fig. 8 Effect of Nb content (mass fraction) on the solidification microstructure of Cr-Ni-Mn-N steels
(a) 0.70% (b) 0.15%

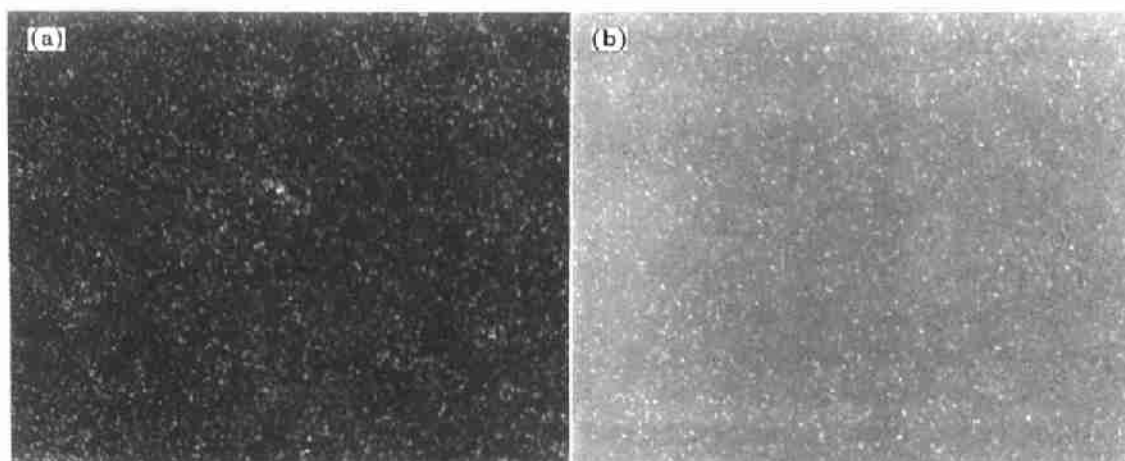


图 9 Nb 元素的面分布图

Fig. 9 Distribution maps of Nb with different Nb content (mass fraction) in Group IV

(a) 0.70%

(b) 0.03%

从表 2 中 IV 组看出, 当 Nb 含量为 0.70% 时, K_{Nb}^* 值为 0.13, 说明凝固过程中固 / 液界面两侧 Nb 元素形成较大 t 的浓度梯度, 导致 Nb 元素在液相一侧严重富集, 在图 1d 中看到 δ_{Nb} 值高达 9.0, 说明高 Nb 含量导致 Nb 自身的严重偏析。当 Nb 含量降为 0.15% 时, δ_{Nb} 为 0.98, Nb 的偏析已大幅度降低。在调整 Nb 含量过程中发现, 降低 Nb 含量可稍微增加 K_p^* , 即少量减少 P 的偏析, 但是 Nb 含量变化对其他元素的 K_p^* 影响很小, 从图 1d 中可以看出这一规律。因此在冶炼 Cr-Ni-Mn-N 钢的过程中应充分考虑 Nb 的作用, 努力减少 Nb 含量不会有效降低其他元素偏析, 但可利用这一点, 适当增加 Nb 含量来细化 Cr-Ni-Mn-N 合金中晶粒。

3 结论

在 Cr-Ni-Mn-N 奥氏体钢中, 降低 P 含量不仅会大幅度降低 P 本身的偏析, 还会降低 C 及 Nb 元素的偏析, 并能减少主元素 Cr 的偏析; 降低 C 含量, 不仅能减少 C 元素本身的偏析, 还会大幅度降低 P 的偏析, 并降低 Nb 的偏析; 降低 Si 含量, 不仅能减少 Si 本身的偏析, 还能较大

幅度降低 C 及 Nb 元素的偏析; 降低 Nb 含量, 会大幅度降低 Nb 元素本身的偏析, 并能少量减少 P 的偏析; 降低 P, C 及 Si 的含量和含有适量的 Nb, 有利于凝固组织枝晶的细化。

参考文献

- [1] Thompson A W. In: Peckner D, Bern-Stein I M eds, *Handbook of Stainless Steels (Chap 6)*, New York, NY, 1987: 573
- [2] Brondley R T, Parker R H. *Met Technol*, 1984; 11: 419
- [3] Holt R T, Wallance E. *Int Met Rev*, 1974; 19: 51
- [4] Meethan G W. *Mater Technol*, 1984; 11: 414
- [5] Bieber C G, Decker R F. *Trans AIMS*, 1961; 221: 619
- [6] Dong J X, Liu X B, Tang B, Hu Y H, Xu Z C, Xie X S. *Acta Metall Sin*, 1996; 32: 241
- [7] Zhuang J Y, Yang J Y, Li S Q, Deng Q, Du J H. *Acta Metall Sin*, 1995; 31(Suppl.): S2
- [8] Sun W R, Guo S Y, Guo J T. *Acta Metall Sin*, 1995; A31: 346
- [9] Wang A C, Li Y Y, Fan C G, Yang K. *Scr Metall Mater*, 1994; 34: 1695
- [10] Lu M M, Guo J L, LI Y Y. *Adv Cryog Eng Mater*, 1992; A38: 77