

316L 不锈钢金属间相固溶过程中的微结构表征

张珂, 金传伟, 吴园园

(江苏省(沙钢)钢铁研究院, 江苏张家港 215625)

摘要:利用扫描电镜、X射线衍射仪和电子背散射衍射仪等设备研究了热轧态 316L 不锈钢金属间相(σ 相和 χ 相)在固溶过程中的微结构演变规律,同时,利用高温激光共聚焦显微镜对金属间相回溶的全过程进行了原位在线观察,确定了最佳固溶温度。结果表明,固溶过程中发生了 $\gamma+\sigma+\chi\rightarrow\gamma+\sigma+\chi+\alpha/\text{FeCr}\rightarrow\gamma+\alpha/\text{FeCr}$ 的相变过程。金属间相的回溶从 1033.1℃开始到 1149.5℃结束,回溶时间为 21 s,消除金属间相的最佳固溶温度约为 1150℃。固溶处理前,基体中分布的带状组织形态不规则, χ 相和 σ 相的面积比分别为 0.46%和 0.94%;固溶处理后,带状组织形态一致,主要分布铁素体和 FeCr 相,而 χ 相和 σ 相不可见。

关键词:金属间相; σ 相; χ 相;固溶处理;结构演变

中图分类号: TG115.21; TG115.23

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)08-0008-06

316L 不锈钢具有较高的耐蚀性能和优良的高温力学性能,因此广泛应用于海洋平台、脱盐工业、海水淡化等领域^[1-3]。但因为该钢种高 Cr 和 Mo 的成分设计,通常会有富 Cr 和 Mo 的 σ 相、 χ 相等金属间相在基体中析出,导致形成贫合金区,从而降低材料的抗蚀性^[4]。金属间相属于一种硬而脆的析出物,这类析出的出现会导致钢的韧性和塑性显著下降,因此,必须要经过适当的固溶处理使析出的金属间相回溶^[5-9],以得到常温下均一的奥氏体组织。由于金属间相的尺寸较小、形态差异度低、分布不均匀^[10-13],因此,利用常规的金相显微镜或化学腐蚀等手段很难将物相的微观结构研究清楚,且对于 316L 不锈钢在不同温度固溶后金属间相的相变行为,相的位置分布及含量变化也缺乏有效的表征方法。

目前,鲜见有关热轧态 316L 不锈钢金属间相的精细结构^[14]和组织演变方面的研究,尤其是针对金属间相(σ 相和 χ 相)在固溶过程中的微结构演变和原位观察少有报道。本文利用扫描电镜、X射线衍射仪、电子背散射衍射仪和高温激光共聚焦显微镜系统地研究了 316L 不锈钢固溶处理过程中金属间相的组织演变过程,原位测定了材料的最佳固溶温度,为优化生产工艺提供机理性的指导

和参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用材料为 316L 不锈钢热轧板材,终轧温度 850℃。主要成分: $w_C=0.020\%$; $w_{Si}=0.53\%$; $w_{Mn}=1.96\%$; $w_P=0.005\%$; $w_S=0.007\%$; $w_{Ni}=12.08\%$; $w_{Cr}=18.84\%$; $w_{Mo}=2.50\%$; $w_{Cu}=0.022\%$ 。

1.2 实验仪器

固溶处理温度分别为 900、1000、1100 和 1200℃,保温 30 min。利用 N31/H 型箱式电阻炉(德国纳博热公司)进行固溶热处理,然后水淬。利用 SIGMA 型扫描电子显微镜(SEM,德国蔡司公司)对微观显微组织进行表征。利用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜(SEM,日本电子公司)及电子背散射衍射仪(EBSD,英国牛津公司)研究相分布规律。利用 D/max-2500/PC 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司)分析金属间相的组成及变化规律。利用 VL2000DX-SVF17SP 型高温激光共聚焦显微镜(日本 Lasertec 公司)原位观察组织形态变化,在氩气保护氛围下试验,设备先预热至 200℃,然后以 300℃/min 升温至 1200℃,保温 30 min,再以

收稿日期: 2019-05-14

作者简介: 张珂(1982—),男,高级工程师,博士,从事钢铁冶金分析工作;E-mail: zhangke823@163.com

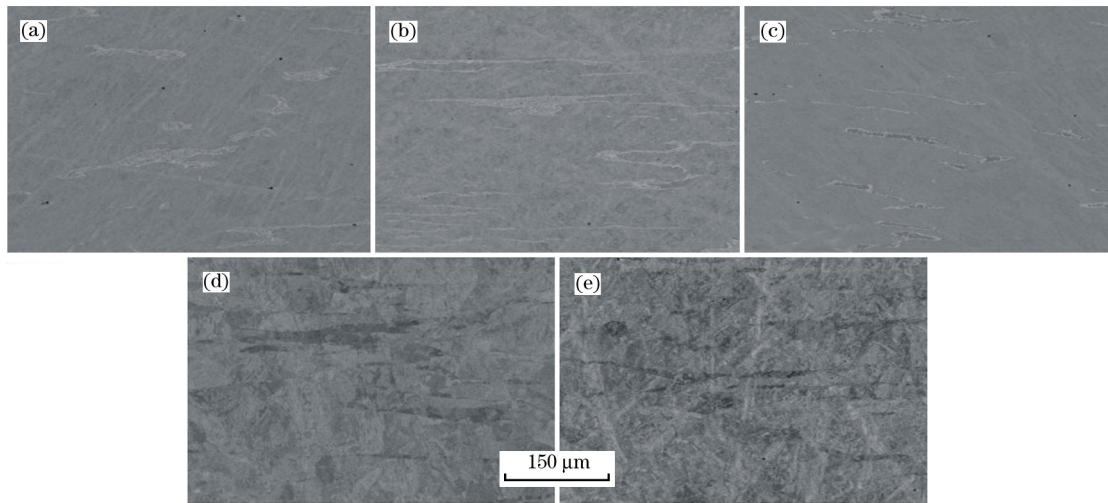
300 °C/min 降到室温。

2 结果与讨论

由热力学平衡相图可知,热轧态 316L 不锈钢以奥氏体为主,可能存在的金属间相为 σ 相和 χ 相。 χ 相出现的温度小于 890 °C,而 σ 相在温度超过 960 °C 后不可见^[14]。

2.1 金属间相固溶过程中的演变分析

图 1 为不同温度固溶处理后的 SEM 背散射电子形貌像。图 1(a)显示基体中分布着白色的细长带状组织,随着固溶温度的升高,带状组织的颜色由白色逐渐变为黑色,如图 1(b)~1(e)所示。由于背散射电子像的颜色衬度与平均原子序数有关,所以,颜色变化说明细长带状组织上的物相成分发生了明



(a) 热轧态;(b) 900 °C;(c) 1000 °C;(d) 1100 °C;(e) 1200 °C。

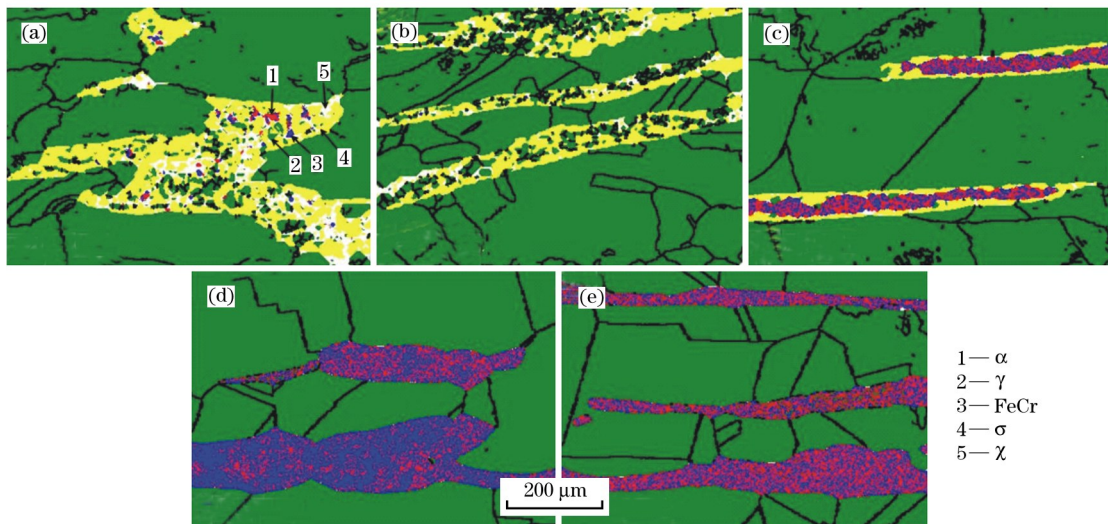
图 1 固溶处理前后样品的背散射电子像

Fig. 1 BSE images of hot rolled sample and samples after solution treatment

显变化,物相的平均原子序数明显减小。

图 2 为不同温度固溶处理后的带状组织 EBSD 相分布图,其中箭头 1 为铁素体,箭头 2 为奥氏体,箭头 3 为 FeCr 相,箭头 4 为 σ 相,箭头 5 为 χ 相。

结合图 1 和图 2 结果可见,不锈钢中存在明显的带状组织,主要由 σ 相组成,少量块状的 χ 相分布在 σ 相边缘, σ 相之间还分布有奥氏体、铁素体和 FeCr 混合相。随着固溶温度的升高, σ 相和 χ 相逐渐向



(a) 热轧态;(b) 900 °C;(c) 1000 °C;(d) 1100 °C;(e) 1200 °C。

图 2 固溶处理后的 EBSD 物相分布图

Fig. 2 EBSD phase distribution images of hot rolled sample and samples after solution treatment

带状组织与奥氏体的界面处富集,带状组织心部逐渐被铁素体和 FeCr 相的混合相占据,带状组织中的 χ 相和奥氏体随着温度升高逐渐减少。固溶温度为 1000 °C 时,带状组织中已不可见 χ 相, σ 相分布在带状组织和奥氏体界面处,铁素体和 FeCr 混合相分布在带状组织心部;经过 1200 °C 固溶处理后,带状组织中的物相全部转换为铁素体和 FeCr 相的混合相, σ 相完全固溶到奥氏体基体中。由于 σ 相和 χ 相富含 Cr、Mo 元素,其平均原子序数比 Fe 的原子序数高,所以,随着温度升高,带状组织中 σ 相和 χ 相的面积含量逐步减少,奥氏体、铁素体、FeCr 相的面积含量逐步增加,导致了带状组织中相的平均原子序数逐渐变小,这充分解释了图 1(a)至图 1(e)中带状组织颜色由白变黑(由亮变暗)的现象。

图 3 为 316L 不锈钢在 900 °C、1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 固溶处理保温 30 min 后的 XRD 谱图。可见,随着固溶温度升高, σ 相和 χ 相的峰逐渐减弱。温度达到 1000 °C 时,在 2θ 角 65° 和 82° 附近出现新的体心立方结构(铁素体/FeCr 相)衍射峰,且随着温度升高,铁素体/FeCr 相的峰明显增强。1100 °C 时, σ 相和 χ 相的峰消失,说明此时 σ 相和 χ 相充分回溶。根据不同温度的 XRD 实验结果,可推测 316L 不锈钢在固溶处理过程中发生了如下相变: $\gamma + \sigma + \chi \rightarrow \gamma + \sigma + \chi + \alpha/\text{FeCr} \rightarrow \gamma + \alpha/\text{FeCr}$ 。考虑到 XRD 毫米量级的分析区域和 5% 左右的相含量分辨率,衍射结果基本与 SEM 和 EBSD 结果相符,且从微观到宏观都能证明样品中的金属间相发生了

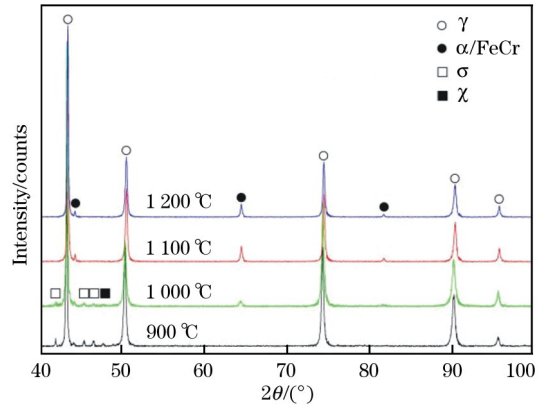


图 3 样品在 900 °C、1000 °C、1100 °C 和 1200 °C 固溶处理后的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD spectra of samples after solution treatment at 900 °C, 1000 °C, 1100 °C and 1200 °C

上述的演变过程。

2.2 金属间相回溶过程的原位观察

虽然利用 SEM、EBSD 和 XRD 得到了金属间相的演变结果,但实验对象均为固溶热处理淬火得到的离线样品,而高温激光共聚焦显微镜能在线模拟固溶热处理过程,且能原位观察金属间相的变化规律,因此,利用该设备进一步分析金属间相的回溶过程。由于受高温激光共聚焦显微镜放大倍数的限制,且考虑到 χ 相和 σ 相的分布位置及成分相近,因此将两相作为一个整体(后面统称为金属间相)来研究。

如图 4 所示,选取一个长条状的金属间相作为研

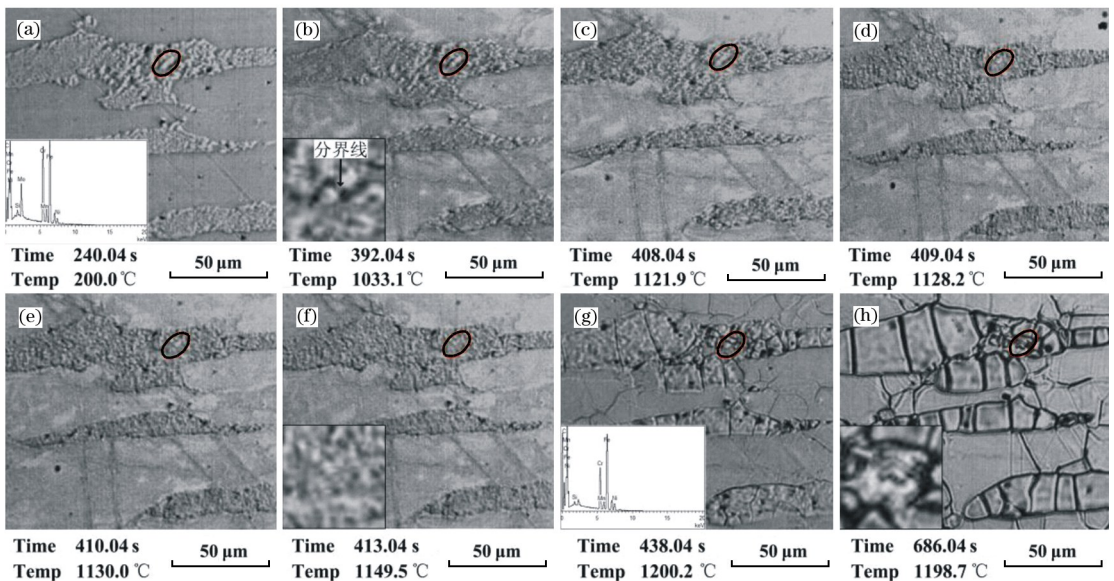


图 4 金属间相回溶的高温激光共聚焦显微镜原位观察

Fig. 4 In-situ observation of re-dissolution of intermetallic phases by high temperature laser confocal microscope

研究对象(用圈标注,能谱确认富 Cr、Mo)。温度低于 1033℃时,金属间相形态无明显变化;温度升高到 1033.1℃时,金属间相的中间位置出现分界线,且相的面积变小,如图 4(b)所示;继续加热到 1128.2℃时,长条状的金属间相变得模糊,如图 4(d)所示;1149.5℃时,金属间相完全消失,如图 4(f)所示;温度升高到 1200.2℃,在金属间相的位置出现块状的铁素体与 FeCr 的混合相(能谱确认富 Fe、Cr),且随着保温时间的延长(1198.7℃为保温时的温度波动),块状混合相逐渐长大,如图 4(g)~(h)所示。同时,可以看到金属间相从 1033.1℃(第 392.04s)开始回溶到 1149.5℃(第 413.04s)完成回溶仅用了 21s,回溶速度相当快。由于金属间相中原子随温度变化的扩散能力不同,温度低于 1000℃时 Cr、Mo 原子扩散慢,而随着温度升高到 1149.5℃时,Cr、Mo 原子快速扩散到奥氏体基体中,从而在短时间内金属间相完成回溶,由此可以确定,固溶温度在 1150℃左右就可以完全消除样品中的金属间相。

2.3 金属间相固溶前后面积含量的变化

图 5 为固溶前后的大区域 EBSD 物相分布图和 EBSD 软件统计出的各相面积百分比。从热轧态到 1000℃固溶后,奥氏体和 χ 相面积比基本没变,而 σ 相面积比降低,铁素体和 FeCr 相面积比增加,在此阶段奥氏体由变形晶粒转变为等轴晶晶粒,奥氏体出现再结晶过程。经过 1100 和 1200℃固溶后,奥氏体的面积比显著下降, χ 相和 σ 相面积比几乎为零,铁素体和 FeCr 相的面积比急剧增大,此时, χ 相和 σ 相完全固溶,Mo 元素全部固溶到奥氏体中,而 Cr 元素部分迁移形成 FeCr 相。固溶前,热轧态组织主要为奥氏体变形晶粒,带状组织形态不规则, χ 相面积比为 0.46%, σ 相面积比为 0.94%,两者仅分布在带状组织中;固溶后,组织主要为奥氏体等轴晶晶粒,带状组织形态较为一致且分布有铁素体和 FeCr 的混合相,但 χ 相和 σ 相已不可见。

综上,在固溶温度低于 1000℃时,奥氏体处于再结晶阶段,Cr、Mo 原子在此温度范围内扩散速度较慢,带状组织界面处的 Cr、Mo 原子缓慢溶解到邻

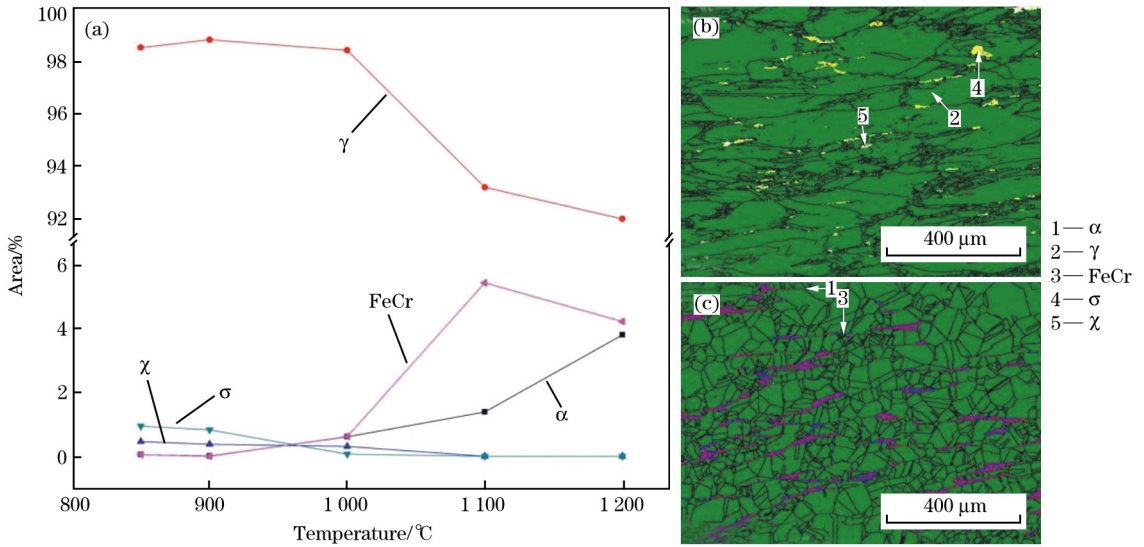


图 5 不同温度固溶处理后各相的面积百分比(a)和固溶前后的 EBSD 物相分布图(b、c)
Fig. 5 Area percentage of each phase after solution at different temperatures (a) and EBSD phase distribution images before and after solution (b, c)

近的奥氏体中,同时,带状组织心部的 Cr、Mo 原子向界面处扩散,因此, χ 相和 σ 相从均匀分布逐渐转变为沿带状组织和奥氏体界面处分布,奥氏体由变形晶粒转变为等轴晶晶粒。当固溶温度达到 1100℃时,Cr、Mo 原子扩散速度变快,奥氏体已完成再结晶,Mo 原子快速回溶到奥氏体中,而部分 Cr 原子与带状组织中的 Fe 原子形成 FeCr 相。当固溶

温度升高到 1200℃时,FeCr 相中的 Cr 原子回溶到奥氏体中,Fe 原子替代 Cr 原子位置形成铁素体,所以,此时 FeCr 相占比减少而铁素体占比增加。

3 结语

(1) 利用 SEM、EBSD 和 XRD 对 316L 不锈钢金属间相固溶过程中的微结构演变进行深入研究,

揭示了固溶过程中发生了如下相变： $\gamma + \sigma + \chi \rightarrow \gamma + \sigma + \chi + \alpha / \text{FeCr} \rightarrow \gamma + \alpha / \text{FeCr}$ ，并且得到了不同固溶温度下金属间相在带状组织中的分布及演变规律。

(2) 利用高温激光共聚焦显微镜对金属间相回溶的全过程进行原位在线观察，金属间相的回溶从 1 033.1 °C (第 392.04 s) 开始，到 1 149.5 °C (第 413.04 s) 结束，在较短时间内金属间相迅速回溶。同时，通过高精度的原位实时观测，准确地测定了消除金属间相的最佳固溶温度约为 1 150 °C。

(3) 固溶处理前，带状组织形态不规则， χ 相和 σ 相的面积比分别为 0.46% 和 0.94%；固溶处理后，带状组织形态较为一致，且主要分布铁素体和 FeCr 相， χ 相和 σ 相不可见。不同的固溶处理温度主要影响 Cr、Mo 原子的扩散速度，进而影响金属间相的组织演变、位置分布和面积含量变化。

参考文献：

[1] 美国金属学会. 金属手册[M]. 马九荣, 陈立敏, 译. 北京: 机械工业出版社, 1994.

[2] Sedriks A J. Effects of alloy composition and microstructure on the passivity of stainless steels[J]. Corrosion, 1986, 42(7): 376-389.

[3] 陆世英. 不锈钢概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.

[4] Nilsson J O. Super duplex stainless steel[J]. Material Science and Technology, 1992, 8(8): 685-700.

[5] Wasnik D N, Dey G K, Kain V, et al. Precipitation stages in a 316L austenitic stainless steel[J]. Scripta Materialia, 2003, 49(2): 135-141.

[6] Schwind M, Kallqvist J, Nilsson J O, et al. σ -phase precipitation in stabilized austenitic stainless steels[J]. Acta Materialia, 2000, 48(10): 2473-2481.

[7] Perron A, Toffolon-Masclat C, Ledoux X, et al. Understanding sigma-phase precipitation in a stabilized austenitic stainless steel (316Nb) through complementary CALPHAD-based and experimental investigations[J]. Acta Materialia, 2014, 79: 16-29.

[8] Kuroda T. Role of sigma phase on hydrogen embrittlement of super duplex stainless steels[J]. Transactions of JWRI: Transactions of Japan Welding Research Institute, 2005, 34(2): 63-68.

[9] 陈嘉砚, 杨卓越, 杨武, 等. 双相不锈钢中 σ 相的形成特点及其对性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(8): 1-4. CHEN Jia-yan, YANG Zhuo-yue, YANG Wu, et al. Characteristic of phase σ precipitation and its effects on behavior in duplex stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, 2006, 18(8): 1-4.

[10] Juuti T, Rovatti L, Porter D, et al. Factors controlling ambient and high temperature yield strength of ferritic stainless steel susceptible to intermetallic phase formation[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 726: 45-55.

[11] Barrilao J L, Kuhn B, Wessel E. Microstructure evolution and dislocation behaviour in high chromium, fully ferritic steels strengthened by intermetallic Laves phases[J]. Micron, 2018, 108: 11-18.

[12] Bleck W, Song W W, Zimmermann A. Intermetallic phases in new steels[J]. Materials Science Forum, 2016, 879: 9-14.

[13] Melo E A, Magnabosco R. Influence of the heterogeneous nucleation sites on the kinetics of intermetallic phase formation in aged duplex stainless steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2017, 48(11): 5273-5284.

[14] 金传伟, 张珂, 吴园园, 等. 奥氏体不锈钢物相的精细结构表征[J]. 冶金分析, 2019, 39(3): 7-12. JIN Chuan-wei, ZHANG Ke, WU Yuan-yuan, et al. Fine structure characterization of austenitic stainless steel phase[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(3): 7-12.

Microstructure characterization of intermetallic phases in 316L stainless steel during solution process

ZHANG Ke, JIN Chuan-wei, WU Yuan-yuan

(Institute of Research of Iron and Steel, Jiangsu Province and Sha Steel, Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: The microstructure evolution of intermetallic phases (σ phase and χ phase) in hot rolled 316L stainless steel during solution process was studied by means of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffractometer (XRD) and electron backscatter diffractometer (EBSD). Meanwhile, the high temperature laser confocal microscope was used to observe the whole in-situ re-dissolution of intermetallic phases.

The optimal solution temperature was determined. The results indicated that the phase transition process of $\gamma + \sigma + \chi \rightarrow \gamma + \sigma + \chi + \alpha/\text{FeCr} \rightarrow \gamma + \alpha/\text{FeCr}$ occurred during solution process. The re-dissolution of intermetallic phases started at 1033.1 °C and ended at 1149.5 °C. The re-dissolution time lasted for 21 seconds, and the optimum solution temperature for eliminating intermetallic phases was about 1150 °C. Before the solution treatment, the morphology of banded structure distributed in the matrix was irregular, and the area percentages of χ phase and σ phase was 0.46% and 0.94%, respectively. After the solution treatment, the morphology of banded structure was uniform and mainly distributed in the form of ferrite and FeCr phase, while χ phase and σ phase were not observed.

Key words: intermetallic phase; σ phase; χ phase; solution treatment; structure evolution

2019 冶金分析新仪器、新方法、新技术交流会征文通知(第一轮)

2019.10.17—18 北京·北邮科技酒店

为了促进分析测试领域新仪器、新方法、新技术的及时推广并应用,拓展产学研合作渠道,促进科研院所与企业间的经验共享,钢铁研究总院《冶金分析》编辑部将于2019年10月17—18日在北京召开“2019 冶金分析新仪器、新方法、新技术交流会”。希望通过本次交流会搭建面向新成果技术开发与转化的服务平台,促进专家、学者与企业间的深度交流,及时将冶金分析领域的新仪器(含仪器的新功能)、新技术和成果服务于生产,服务于国家重大技术发展关键领域,促进科技转化为生产力。

本次交流会将以特邀报告、学术报告、学术论文等方式展开交流,热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、国防、商检等单位、部门及科研院所从事相关工作的技术人员和管理者积极参会并踊跃投稿。

一、征稿范围

本次技术交流会征稿范围涵盖冶金全流程的分析测试新仪器(含仪器的新功能)、新方法、新技术。内容涵盖(但不局限于)取制样技术、激光诱导击穿光谱、原位统计分布分析、辉光光谱/辉光质谱、电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体发射光谱、X射线荧光光谱、原子吸收/原子荧光光谱、火花放电原子发射光谱、湿法分析、材料气体分析、状态分析、色谱、冶金过程在线及环境分析、实验室管理与质量控制等。

二、论文提交

请登录《冶金分析》官方在线投稿网站 <http://yjfx.chinamet.cn>,在“拟投栏中”选择“2019 冶金分析会议”进行投稿。论文格式要求请参照《冶金分析》杂志正刊,《冶金分析》论文模板可在网站首页下载。

会议论文三审通过后择优陆续安排《冶金分析》正刊刊出,请勿一稿多投。会议论文征集截止时间为2019年9月1日。

三、联系方式

《冶金分析》编辑部 王晓辉,张淑芳,胡月。电话:010-62182398;E-mail: yjfx@analysis.org.cn。