

# 退火工艺对 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢 微观组织的影响

郑世豪<sup>1,2</sup>, 解志文<sup>1</sup>, 宁礼奎<sup>2</sup>, 洪国旗<sup>3</sup>, 刘恩泽<sup>2</sup>, 佟健<sup>2</sup>, 谭政<sup>2</sup>, 李海英<sup>2</sup>, 郑志<sup>2</sup>

(1. 辽宁科技大学 机械工程与自动化学院, 辽宁 鞍山 114051)

(2. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(3. 江苏飞鹤管业有限公司, 江苏 盐城 224199)

**摘要:** 以冷轧态 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢无缝管为研究对象, 研究了不同退火工艺对 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢无缝管冷轧后微观组织的影响。结果表明, 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢夹杂物主要成分为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $\text{MnO}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 在 900 °C 下保温 30 min, 晶界三角连接处和夹杂物附近率先生成了少量  $\sigma$  相,  $\sigma$  相析出的平均面积分数随时间的延长而增加, 随温度的升高而减少; 当温度升高至 1000 °C, 保温 50 min 未见有  $\sigma$  相析出, 在 900~1050 °C 整个温度区间内未见有  $\chi$  相析出; 建立了 Sellars 模型下铁素体再结晶晶粒长大经验公式, 通过对比分析计算值与实验值, 结果显示该公式能准确预测整个退火过程中的平均晶粒尺寸。

**关键词:** 29Cr-4Mo 钢; 超级铁素体不锈钢; 微观组织;  $\sigma$  相; Sellars 模型

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2023)08-2935-08

29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢由于含有更高含量的 Cr 和 Mo, 同时又将 C、N 间隙元素含量限定在极低水平, PREN(pitting resistance equivalent number)可达 35 以上, 具有优异的抗氯离子腐蚀性能, 在海水条件下耐蚀性可与超级奥氏体不锈钢和钛材相媲美, 主要服役在沿海地区发电厂冷凝管、海水淡化厂、制酸设备和固体燃料电池等更为苛刻的环境之中。同时, 受国际 Ni 价波动的影响, 由于其含有更低含量的 Ni 或者不含 Ni 使其成本更低、更具有推广价值<sup>[1-2]</sup>。

热处理是不锈钢生产过程中必不可少的环节, 合理的热处理制度可以调控显微组织、改善材料的各方面性能。通常在超级铁素体不锈钢退火时常见的第二相有  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 、MC、MN 和金属间化合物, 伴随着冶炼工艺的进步, 可以通过氩氧脱碳法(AOD)、脱碳精炼法(VOD)将 C、N 含量降到极低的水平来避免产生铬的碳氮化物, 但由于含有更高的 Cr 和 Mo, 又会引起金属间化合物如  $\chi$  相、 $\sigma$  相和 Laves 相的析出<sup>[3-7]</sup>。大量研究结果表明,  $\chi$  相、 $\sigma$  相和 Laves 相通常在 600~1000 °C 内生成, 它们的鼻尖温度一般位于 800~900 °C 之间<sup>[7-8]</sup>。 $\chi$  相为体心立方结构,  $\sigma$  相为体心四方结构,  $\chi$  相和  $\sigma$  相都为富 Mo 相, 但  $\chi$  相较  $\sigma$  相富含更多的 Mo,  $\chi$  相通常先

在晶界处析出, 然后  $\sigma$  相围绕着  $\chi$  相形核长大<sup>[7-9]</sup>; Laves 相通常会在含 Nb 的超级铁素体不锈钢中生成, 在晶内和晶界处都会析出,  $\sigma$  相也会围绕着 Laves 相长大<sup>[10-12]</sup>。这些脆性金属间化合物的形成极大降低了力学性能, 使得超级铁素体不锈钢实际生产过程中经常出现脆性裂纹或断裂现象<sup>[13-14]</sup>。同时由于超纯材料杂质含量低, 晶粒在高温下又特别敏感, 容易使晶粒快速长大粗化, 而晶粒的大小又影响其力学性能<sup>[15]</sup>, 这使得在对 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢制定退火工艺时不仅得控制其晶粒大小而且还得避免第二相的析出。目前关于 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢微观组织演化规律还未被系统研究, 文献也鲜有报道。因此, 掌握退火时第二相的析出规律和预测晶粒的生长对了解材料的力学性能和物理性能以及确定最佳的热处理工艺具有重要指导意义。

本研究以 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢冷轧管为研究对象, 通过大量实验分析不同退火温度和退火时间对微观组织的影响, 分析温度和析出相对晶粒生长指数的影响, 利用经典 Sellars 模型建立关于温度和时间晶粒生长公式, 并对 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢经 900~1050 °C 退火后的晶粒尺寸预测结果和实验结果进行对比分析。

收稿日期: 2022-09-28

基金项目: 辽宁省科技攻关计划课题 (2019JH2/10100009)

作者简介: 郑世豪, 男, 1997 年生, 硕士, 辽宁科技大学机械工程与自动化学院, 辽宁 鞍山 114051, 电话: 024-23971729, E-mail: zsh15566286610@163.com

# 1 实验

采用本实验室独创的超纯冶炼技术，将实验所需的原材料放在 VIM-F25 型真空感应炉中进行冶炼，而后浇铸成锭，经均匀化退火-锻造-热穿孔-冷轧制成无缝不锈钢管，管外径为  $\Phi 38$  mm，内径为  $\Phi 32$  mm，壁厚为 3 mm，其实验前为冷轧后未退火态，名义成分如表 1 所示。

图 1 将管材用线切割机床切割为 3 mm×15 mm×10 mm 的试样，采用箱式电阻加热炉，在 900, 920, 950, 1000, 1050 °C 下分别保温 5, 10, 30, 50 min，忽略样品吸热引起的炉温下降，从样品放进炉子中开始计时，采用水冷的冷却方式。经热镶嵌后对其截面进行打磨抛光，采用 10% 草酸溶液进行电解腐蚀，腐蚀电压为 2.5 V，腐蚀时间为 30~45 s；使用 10% 高氯酸乙醇溶液进行双喷减薄制备 TEM 样品。

利用 Zeiss Axio Observer Z1 金相显微镜 (OM) 对微观组织进行观察；利用 FEI-50 场发射扫描电子显微镜 (SEM) 对析出相进行组织观察和能谱 (EDS) 分析；利用 FEI Talos 200F 透射电镜 (TEM) 对析出相进行组织观察和衍射分析；利用 Photoshop 和 Image Pro Plus 6.0 软件统计夹杂物平均面积分数、 $\sigma$  相的平均面积分数和部分组织的晶粒大小分布情况，根据 GB/T 6394-2017，采用截线法对晶粒大小进行统计，分别选取横截面 5 张不同视野下的平均值作为最终统计结果；利用 Origin 软件对部分数据进行统计分析和曲线拟合。

## 2 结果与讨论

### 2.1 冷轧后组织与典型夹杂物

图 2 为冷轧态初始试样金相组织，垂直于轧制方向晶粒产生了扭曲变形，平行于轧制方向为典型的条带组织。由于不同的变形储能使得晶粒具有不同的侵蚀程度，在晶内可见积累了大量轧制后留下的位错剪切带，这为再结晶退火中晶粒提供了形核点和动力

表 1 试验材料的名义成分

Table 1 Nominal composition of tested material ( $\omega/\%$ )

Cr	Mo	Si	Mn	Ni	C+N	O	Fe
29	4	≤0.1	≤0.2	≤0.1	≤0.01	≤0.03	Bal.

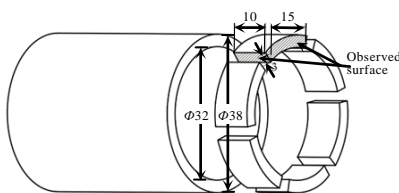


图 1 试样切取方法与观察面选择

Fig.1 Samples cutting method and observation surface selection

源，使晶粒快速细化为细小的等轴晶，应力释放则会加速晶粒长大。由于设计的钢中 Cr 和 Mo 含量高，C 和 N 含量很低，因此并没有发现碳氮化物，也没有观察到二次析出相的存在，晶内只弥散分布着近似球形、三角形、方形和长条矩形的夹杂物，平均直径为 3.5  $\mu\text{m}$ ，平均面积分数为 0.35%。根据图 3b 中各典型夹杂物 EDS 分析结果可知，各种形态的夹杂物成分基本一致，都为 Cr、Mn 和 Al 的氧化物。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  MnO 作为不锈钢冶炼脱氧过程中稳定的中间化合物，随着氧分压的不同使得  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和 MnO 的含量又各自不同<sup>[16]</sup>，使得在凝固过程中夹杂物具有不同的大小和形状。屈志东等<sup>[17]</sup>发现在冶炼 20Cr13 不锈钢时单独使用 Al 脱氧会生成 MnO  $\cdot$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  类夹杂物，而本材料在冶炼的过程中也加入少量铝单独脱氧，所以综合判定为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  MnO  $\cdot$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  复合夹杂，它们的熔点很高，在热处理过程中状态十分稳定。

### 2.2 退火温度和退火时间对晶粒尺寸的影响

图 4 为在 900, 920, 950, 1000, 1050 °C 分别保温 5, 10, 30, 50 min 的金相组织。经过不同退火温度和时间的试样的晶粒平均尺寸如表 2 所示。

从表 2 可以看出，随着退火温度和保温时间的延长，平均晶粒尺寸逐渐增大。如图 4a 所示，在 900 °C 保温 5 min 时，再结晶未完全且组织不均匀，在变形剪切带首先形成细小的晶粒，也有残留未再结晶的大块长条晶；这主要是由于变形带内部形变储能以及位错密度较高、晶粒取向变化的梯度较大，所以再结晶晶粒优先在形变带内形核，并有更大的驱动力向周围晶粒内部长大，通过界面迁移完成晶粒的长大<sup>[14]</sup>；

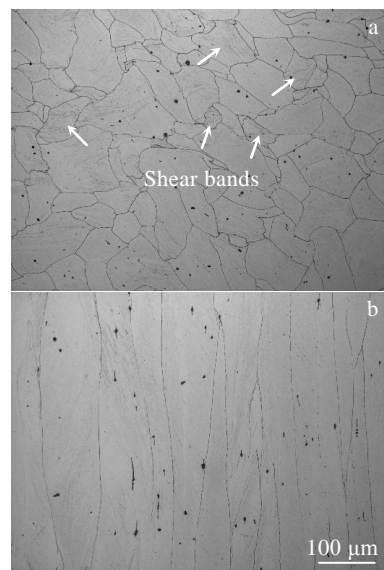


图 2 冷轧态初始试样横向和轧向金相组织

Fig.2 Initial microstructure along transverse direction (a) and rolling direction (b) after cold rolling

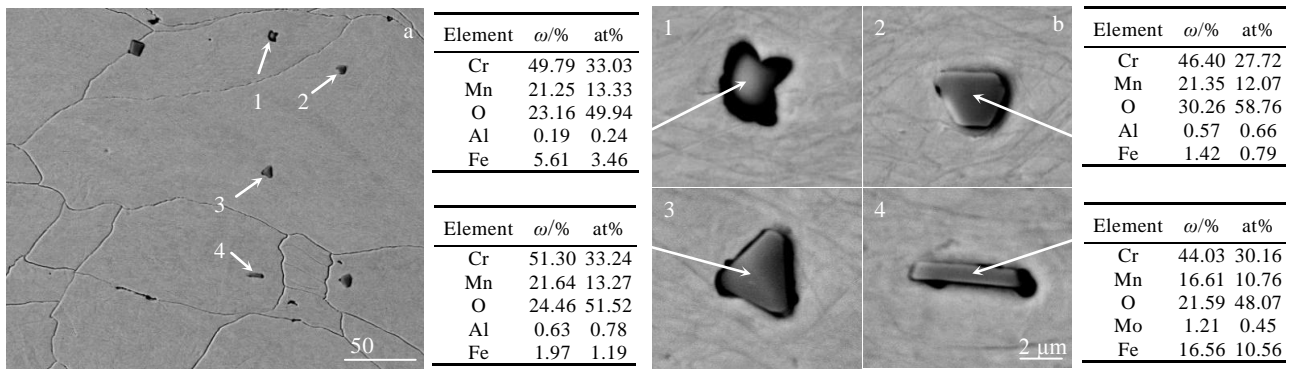


图 3 冷轧态试样 BSE 像和典型夹杂物及 EDS 分析结果

Fig.3 BSE images (a) and EDS results (b) of typical inclusions for cold rolled sample

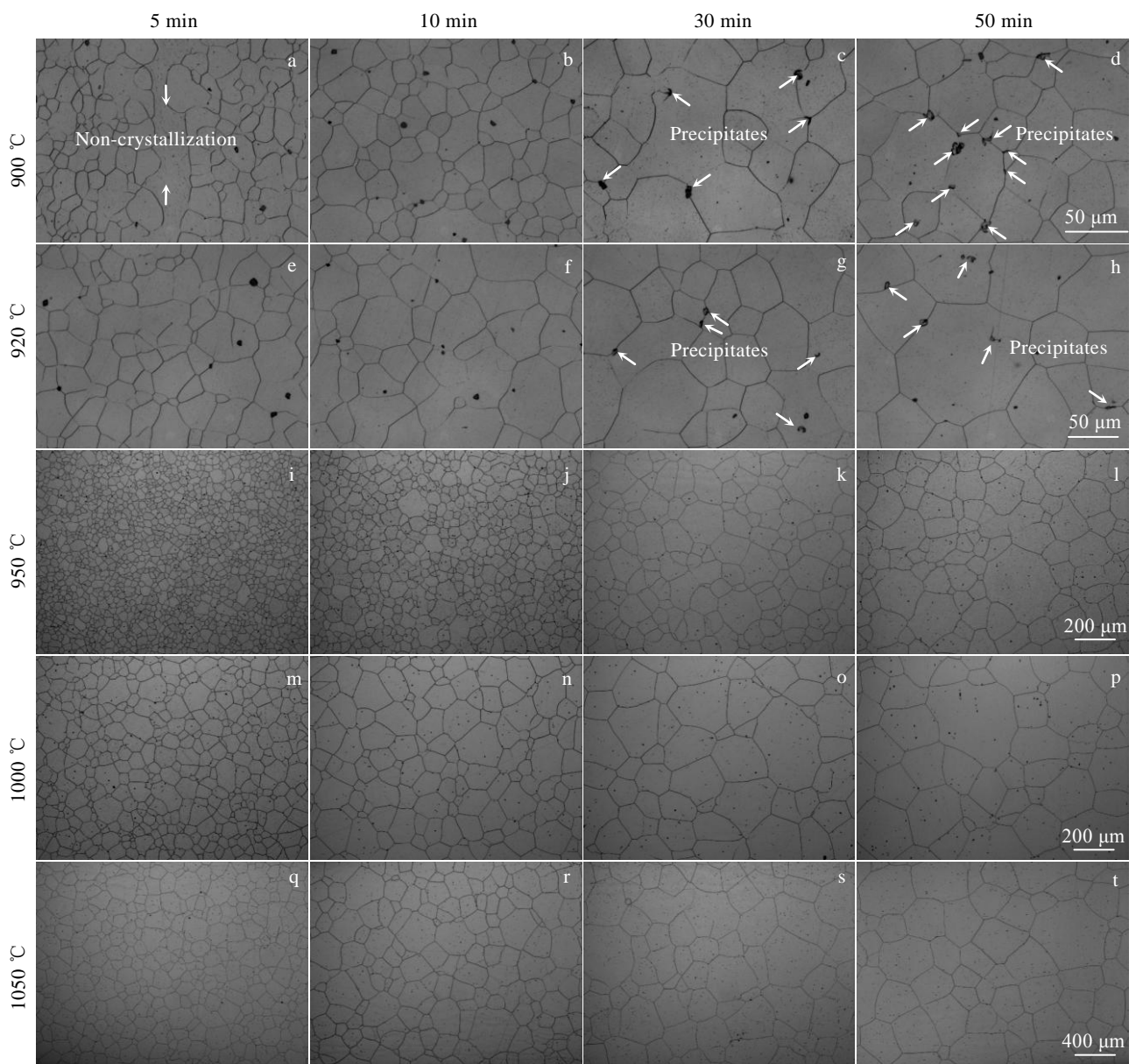


图 4 29Cr-4Mo 试样经不同退火温度和退火时间后金相组织

Fig.4 OM microstructures of the 29Cr-4Mo samples after annealing at different temperatures for different time

900 °C 保温 10 min 已经完全再结晶, 晶界逐渐变得逐渐平直化, 晶界角达到 120°, 界面能逐渐降低, 此时平均晶粒尺寸为 25.7 μm, 晶粒度为 7.5 级; 随着保温时间从 30 min 延长到 50 min, 从图 4c 和图 4d 可以看出, 在晶界和夹杂物附近产生的块状析出物含量随着时间的延长逐渐增加, 并且平均晶粒尺寸也从 39.5 μm 增加到 43.9 μm, 晶粒度从 6.5 级下降到 6 级, 晶粒尺寸并没有发生显著的变化, 可知这些析出物影响了晶粒的长大行为。

当退火温度提高到 920 °C, 保温 5 min 时已经完全再结晶, 平均晶粒尺寸为 25.2 μm, 晶粒度为 7.5 级; 保温 10 min, 平均晶粒尺寸为 36.1 μm, 晶粒度为 6.5 级, 此时并没有发现析出物; 如图 4g 和图 4h, 保温 30 和 50 min 后也观察到了析出物, 但较 900 °C 析出量开始减少, 而当退火温度高于 950 °C 时金相下并没有观察到析出物的存在。

当退火温度提高到 1050 °C, 保温 5 min 时晶粒已经开始迅速粗化, 此时平均晶粒尺寸达到 112.2 μm, 晶粒度为 3.5 级, 平均晶粒尺寸是 900, 920, 950, 1000 °C 下保温 5 min 时的 6.1 倍、4.5 倍、3.2 倍、1.8 倍, 可见晶粒尺寸对温度的敏感性很高; 如图 4s 和图 4t 所示, 保温 30 和 50 min 时晶粒已经非常粗大, 晶粒度已经接近 0 级, 为了使统计更准确, 利用 Image Pro Plus 6.0 软件各统计了 300 个晶粒大小等效直径的分布情况; 如图 5 所示, 晶粒大小呈单峰正态分布, 随着退火时间的延长, 平均晶粒尺寸从 271.0 μm 增加到 291.6 μm, 说明高温下晶粒长大到一定程度后增速又会明显放缓。

### 2.3 退火温度和退火时间对第二相析出的影响

图 6a 为试样在 900 °C 保温 30 min 的情况下, 在晶界三角连接处和夹杂物附近率先形成不规则块状腐蚀坑, 其未腐蚀状态如图 6b 所示, 围绕着黑色夹杂物附近析出了亮白色析出物, 其 EDS 分析结果如图 6c 所示, 亮白色块状物主要富 Cr 和 Mo, 其析出的平均面积分数为 0.091%。如图 7 所示, 通过对白色析出物采集衍射斑点并进行标定(SAED), 确定其为体心

表 2 不同退火温度和时间下铁素体试样的平均晶粒尺寸

Table 2 Average grain sizes of Ferritic samples annealed at different temperatures for different time (μm)

Temperature/°C	$D_{5 \text{ min}}$	$D_{10 \text{ min}}$	$D_{30 \text{ min}}$	$D_{50 \text{ min}}$
900	18.3	25.7	39.5	43.9
920	25.2	36.1	55.7	65.3
950	34.8	51.2	93.1	118.0
1000	60.9	103.9	176.4	197.6
1050	112.2	183.5	271.0	291.6

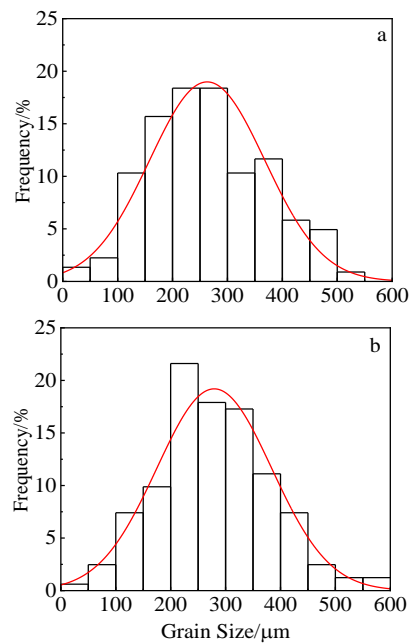


图 5 29Cr-4Mo 试样在 1050 °C 退火时部分晶粒尺寸分布直方图  
Fig.5 Grain size distribution histograms of 29Cr-4Mo samples annealed at 1050 °C for 30 min (a) and 50 min (b)

四方结构的  $\sigma$  相。 $\chi$  相为富 Mo 相, 作为  $\sigma$  相的过渡相, 通常率先在晶界析出, 然后  $\sigma$  相围绕着  $\chi$  相形核长大<sup>[18]</sup>, 但从图 7a 可以看出并没有  $\chi$  相沿晶界的析出, 至少在本实验温度区间内并没有发现。这可能是因为此时退火温度过高不在  $\chi$  相的鼻尖温度范围内; 还有可能是因为退火时间过长, 此时  $\chi$  相已经完全转变为  $\sigma$  相; 或者是因为本研究中 C、N 含量已经控制得极低、促进  $\chi$  相生成的 Ni 元素也几乎没有, 同时也未添加 Ti、Nb 微合金化元素, 所以在整个过程中都不会形成  $\chi$  相。

$\sigma$  相的析出会使周围的 Cr 和 Mo 贫化, 使耐蚀性降低, 在电解腐蚀过程中会被率先溶解掉而形成腐蚀坑。如图 8a 所示, 当保温时间增加到 50 min,  $\sigma$  相析出量逐渐增加,  $\sigma$  相平均面积分数增加到 0.23%。夹杂物在熔炼过程中已经析出, 熔点和硬度都比较高, 在轧制过程中较铁素体难变形, 容易在夹杂物附近产生应力集中, 增加了周围铁素体晶粒的变形储能, 这些高储能区域为  $\sigma$  相优先提供形核位置, 促进了  $\sigma$  相的析出<sup>[8]</sup>。前面指出, 夹杂物为富含 Cr 的氧化物, 高温下 Cr 元素向基体周围扩散也会使周围 Cr 含量增高, 同样可能会促使  $\sigma$  相的形核长大。如图 8b 所示, 当退火温度升高至 920 °C, 保温 50 min 时  $\sigma$  相析出量减少到 0.074%。如图 8c 所示, 当退火温度升高至 950 °C,  $\sigma$  相析出的孕育期逐渐延长, 保温 50 min 时  $\sigma$  相才开始析出, 析出量极少, 平均面积分数仅为 0.014%。当退火温度升高至 1000 °C, 保温 50 min 未见有  $\sigma$  相



析出，只存在夹杂物弥散分布在晶内。

$\sigma$  相析出面积分数随温度和时间变化直方图如图 9 所示。随着温度的升高， $\sigma$  相倾向减小，析出含量逐渐降低；随着保温时间的延长， $\sigma$  相的析出含量逐渐增加。 $\sigma$  相析出会显著恶化材料的力学性能和耐腐蚀性能<sup>[6,19]</sup>，因此从避免有害相析出的角度出发，应避免在 950 °C 以下长时间保温。

### 2.4 退火过程中晶粒长大数学模型

金属材料的晶粒大小会对力学性能产生重要影响，预测再结晶退火过程中晶粒的生长规律对热处理工艺的制定具有重要指导意义。目前关于晶粒的生长模型有很多，常见的有 Beck 模型<sup>[20]</sup>、Hillert 模型<sup>[21]</sup>及 Sellars 模型<sup>[22]</sup>。众多研究表明，Sellars 模型具有广泛适用性<sup>[23-25]</sup>，因此本研究采用 Sellars 模型来预测 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢的晶粒尺寸随温度时间变化的长大情况，其中 Sellars 模型为：

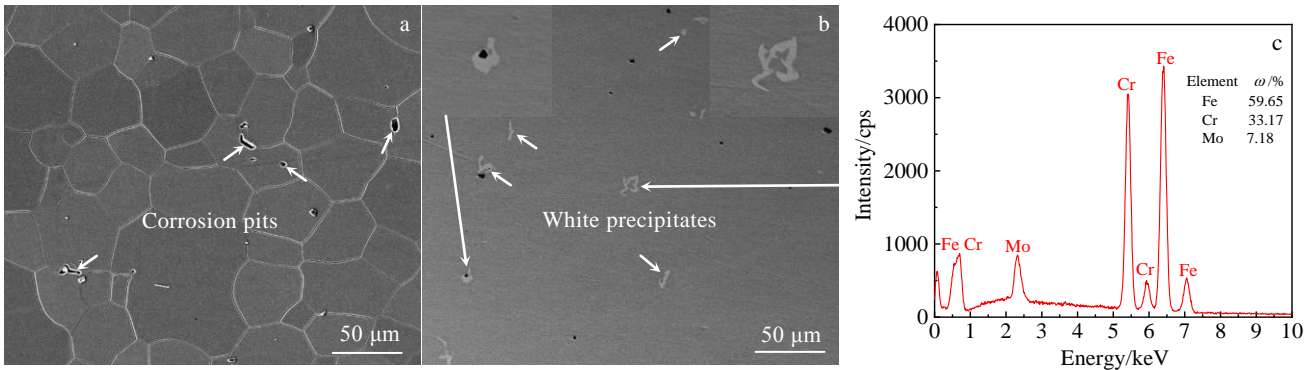


图 6 29Cr-4Mo 试样在 900 °C 保温 30 min 时 SEM 像、BSE 像和白色析出物的 EDS 能谱

Fig.6 SEM (a) and BSE (b) images of 29Cr-4Mo sample annealed at 900 °C for 30 min (c); EDS analysis results of white precipitate

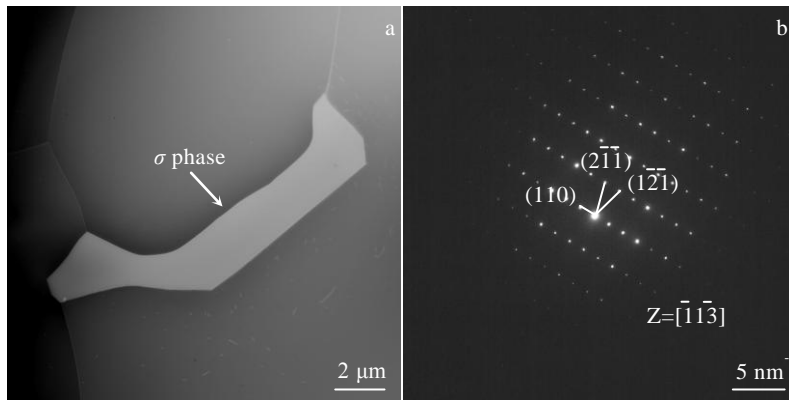


图 7 29Cr-4Mo 试样在 900 °C 保温 30 min 时 TEM 暗场像和析出物 SAED 花样

Fig.7 TEM-HAADF image (a) and SAED pattern (b) of the precipitate in 29Cr-4Mo sample annealed at 900 °C for 30 min

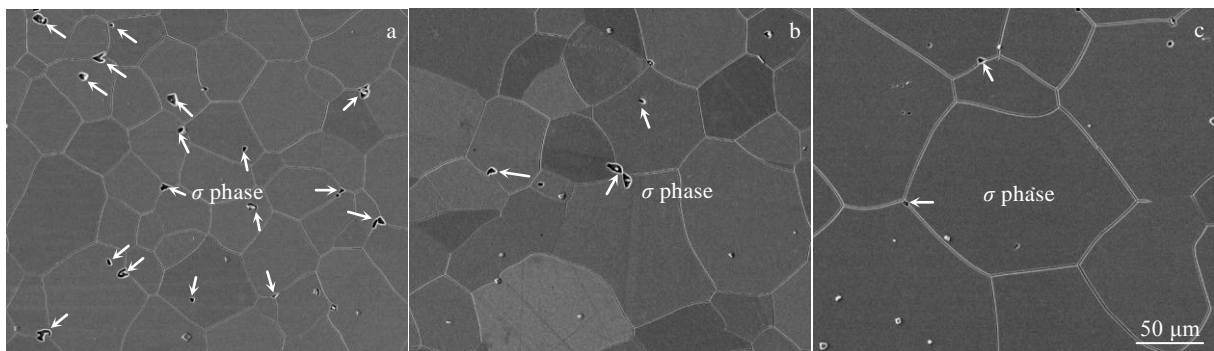


图 8 29Cr-4Mo 试样在不同退火温度下保温 50 min 时显微组织

Fig.8 SEM microstructures of 29Cr-4Mo samples annealed at different temperatures for 50 min: (a) 900 °C, (b) 920 °C, and (c) 950 °C

$$D - D_0 = k \left( t e^{-\frac{Q}{RT}} \right)^n \quad (1)$$

其中,  $D$  为随保温时间  $t$  退火得到的平均晶粒尺寸,  $\mu\text{m}$ ;  $D_0$  为最初的铁素体晶粒尺寸,  $\mu\text{m}$ ;  $k$  为速率常数;  $n$  为时间常数;  $t$  为时间,  $\text{s}$ ;  $R$  为气体常数,  $R=8.314 \text{ J/mol K}$ ;  $Q$  为铁素体晶粒长大激活能,  $\text{J/mol}$ ;  $T$  为退火加热温度,  $\text{K}$ ; 一次再结晶后的  $D_0$  相对于  $D$  非常小, 可以忽略不记<sup>[26]</sup>, 故 Sellars 模型简化为:

$$D = k \left( t e^{-\frac{Q}{RT}} \right)^n \quad (2)$$

$$\text{两边取对数得, } \ln D = n \ln t + \ln k - \frac{nQ}{RT} \quad (3)$$

$$\text{当退火温度 } T \text{ 一定时, } n = \frac{\partial \ln D}{\partial \ln t} \quad (4)$$

$$\text{当退火时间 } t \text{ 一定时, } Q = -\frac{R}{n} \frac{\partial \ln D}{\partial 1/T} \quad (5)$$

如图 10 所示, 通过做  $\ln D - \ln t$  关系图, 可根据斜率分别求出  $n$ , 求得  $n$  值如表 3 所示。

如图 11 所示, 随着退火温度的升高  $n$  值具有先增大后减小的趋势,  $n$  值越大说明晶粒长大的速率越快。晶粒生长指数  $n$  往往受温度、第二相析出、晶粒的异常长大、织构等因素的影响, 使其产生明显差异, 对于超纯材料, 其理想值  $n=0.5$ <sup>[27]</sup>。在  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  的条件下, 在晶界析出  $\sigma$  相, 因为  $\sigma$  相又脆又硬, 随着  $\sigma$  相在晶界的析出长大, 由于钉扎作用限制了晶粒的长大, 使其  $n$  值较低; 随着退火温度升高至  $920 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\sigma$  相的析出倾向后移和析出量减少, 使其  $n$  值缓慢增加; 当退火温度为  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  时,  $n$  值已经偏高于理想值, 这可能是因为此时  $\sigma$  相析出量极少, 几乎没有钉扎作用, 而处于孕育期时极少量  $\sigma$  相的析出反倒促进了元素的扩散, 对晶粒生长起到促进作用; 当退火温度为  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 已经无第二相析出,  $n$  值接近理想状态; 而在退火温度为  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  时  $n$  值出现了略微下降, 文献[28]指出当  $D_{\text{max}} > 5D_{\text{aver}}$  时, 说明晶粒已经发生了异常长大, 会显著

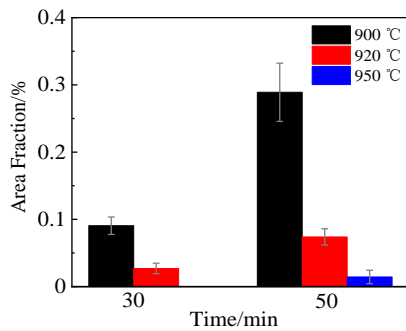


图 9 退火温度和时间对 29Cr-4Mo 试样  $\sigma$  相析出量的影响  
Fig.9 Effect of annealing temperature and time on area fraction of  $\sigma$  phase for 29Cr-4Mo samples

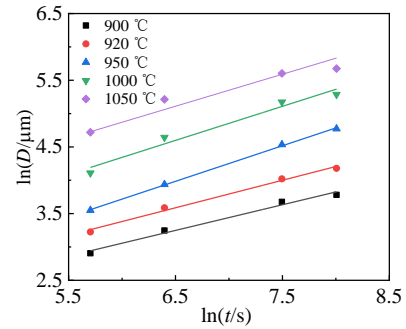


图 10 不同退火温度下 29Cr-4Mo 试样  $\ln D$  与  $\ln t$  的关系曲线  
Fig.10 Relationship curves between  $\ln D$  and  $\ln t$  of 29Cr-4Mo samples annealed at different temperatures

表 3 Sellars 模型下 29Cr-4Mo 试样经不同退火温度求得的  $n$  值

Temperature/ $^\circ\text{C}$	900	920	950	1000	1050
$n$	0.38	0.41	0.53	0.51	0.41

影响  $n$  值, 而从图 5 可以看出在  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  下保温  $50 \text{ min}$ , 此时晶粒虽已经长的相当大, 但此时  $D_{\text{max}} < 5D_{\text{aver}}$  并没有出现晶粒的异常长大现象; 当去除  $1050 \text{ }^\circ\text{C}/50 \text{ min}$  的点, 通过拟合得到  $n=0.48$ , 说明在  $1050 \text{ }^\circ\text{C}$  保温  $30 \text{ min}$  内是接近理想生长状态的,  $30 \text{ min}$  后增长速度开始变慢, 这可能与晶粒生长进入下一阶段有关<sup>[29]</sup>。

当  $n$  值随温度变化时, 此时取得的活化能是没有意义的<sup>[27]</sup>, 因此本研究大致将晶粒长大分为 2 个阶段, 第 1 阶段为晶粒抑制长大阶段 ( $900 \text{ }^\circ\text{C} \leq T < 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 其中  $\sigma$  相析出量较大, 显著钉扎晶界, 此时取  $\bar{n}=0.4$ ; 第 2 阶段为晶粒自由长大阶段 ( $T \geq 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 其中  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  时虽有  $\sigma$  相析出, 但析出量极少可以忽略不记, 此时取  $\bar{n}=0.5$ 。

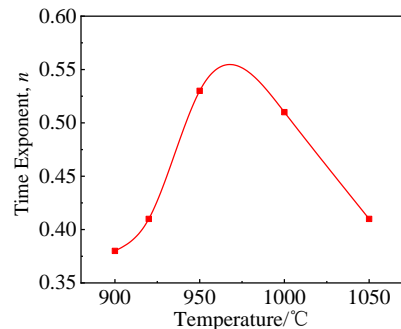


图 11  $n$  值随温度变化曲线  
Fig.11 Relationship curve between  $n$  value and the temperature

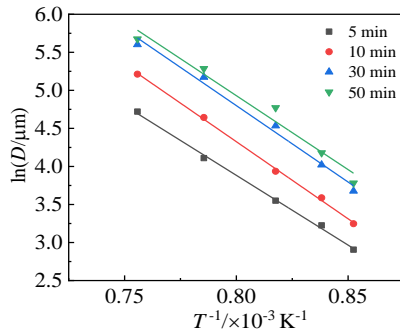


图 12 29Cr-4Mo 试样经不同退火时间的 lnD 与 1/T 的关系曲线  
Fig.12 Relationship curves between lnD and 1/T of 29Cr-4Mo samples annealed for different time

如图 12 所示，绘制 lnD-1/T 曲线，用  $y=ax+b$  进行拟合，由式 (3) 可知， $a = \frac{\partial \ln D}{\partial 1/T}$ ， $b = n \ln t + \ln k$ ， $k = e^{b-n \ln t}$ ， $Q = -R \cdot \bar{a} / n$ ，其斜率  $a$ 、截距  $b$  如表 4 所示；基于前文将晶粒长大划分为 2 个阶段，计算所得  $k$ ， $Q$ ， $n$  如表 5 所示。在温度高于 950 °C， $n=0.5$  时， $Q=325$  kJ/mol。

计算得到：

$$D_{900-950\text{ }^\circ\text{C}} = e^{\frac{17.356 - \frac{162453.9}{RT}}{t^{0.4}}} \quad (6)$$

$$D_{950-1050\text{ }^\circ\text{C}} = e^{\frac{16.666 - \frac{162453.9}{RT}}{t^{0.5}}} \quad (7)$$

考虑整个阶段是否存在一个整体晶粒长大粗略估计经验公式。若忽略  $T \leq 950$  °C 时少量析出相对晶粒的钉扎效应，用自由长大阶段公式(7)估计整体，取整体  $n=0.5$ ，图 13 建立平均晶粒尺寸的计算值与实验值

表 4 Sellars 模型下 29Cr-4Mo 试样经不同退火时间求得的斜率  $a$ 、截距  $b$

Table 4  $a$  and  $b$  values of Sellars model for 29Cr-4Mo samples annealed for different time

Time/min	5	10	30	50	Average
$a$	-18346.0	-20276.8	-20093.1	-19443.4	-19539.8
$b$	18.5597	20.5466	20.8738	20.4849	20.1163

表 5 Sellars 模型下 29Cr-4Mo 试样经不同退火温度求得的  $Q$ 、 $k$  和  $n$  值

Table 5  $Q$ ,  $k$  and  $n$  values of Sellars model for 29Cr-4Mo samples annealed at different temperatures

Temperature/°C	$Q$ /kJ mol <sup>-1</sup>	$k$	$n$
900-950	406	$e^{17.356}$	0.4
950-1050	325	$e^{16.666}$	0.5

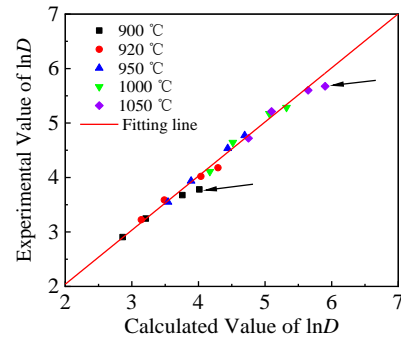


图 13 平均晶粒尺寸的计算值与实验值比较图  
Fig.13 Comparison of the average grain size between experimental value and calculated value

比较图。可以明显看出，在 900 °C/50 min 条件下，析出相增多会显著抑制晶粒的长大，使晶粒尺寸被明显高估；在 1050 °C/50 min 条件下，晶粒长到一定尺寸以后，长大速度会逐渐放缓，也使其预测值严重偏离实验值。若舍弃这 2 个异常值，对其余值进行线性拟合，则斜率  $k=0.9993$ ，相关系数  $R=0.9956$ ，预测值与实验值吻合良好，公式(7)基本能反应平均晶粒尺寸随退火时间和退火温度而变化的演化规律。

### 3 结论

1) 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢中夹杂物为 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·MnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合夹杂，呈近球形、三角形、方形和长条矩形在晶内弥散分布。

2) 本研究过程中未发现有  $\chi$  相沿晶界的析出；在 900 °C 保温 30 min 后，率先在夹杂物附近和晶界三角连接处析出  $\sigma$  相，随着保温时间的延长， $\sigma$  相析出含量增加，随着温度的升高， $\sigma$  相析出倾向降低，析出含量减少；热处理时应避免在 950 °C 以下长时间保温以防止产生  $\sigma$  相。

3) 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢晶粒长大与保温时间符合幂函数关系， $\sigma$  相析出量增加会显著降低  $n$  值；当退火温度高于 950 °C 时，晶粒长大指数近似等于理想值  $n=0.5$ ，晶粒长大激活能  $Q=325$  kJ/mol。

4) 建立了晶粒长大生长模型，除了在 900 °C/50 min 和 1050 °C/50 min 条件下，可用  $D = e^{\frac{16.666 - \frac{162453.9}{RT}}{t^{0.5}}}$  预测 29Cr-4Mo 超级铁素体不锈钢在 900~1050 °C 退火后的平均晶粒尺寸。

#### 参考文献 References

[1] Kang Xifan(康喜范). Ferritic Stainless Steel(铁素体不锈

- 钢)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2012: 329
- [2] Lu Shiyong(陆世英). *Super Stainless Steel and High Nickel Corrosion Resistant Alloy*(超级不锈钢和高耐蚀合金)[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 7
- [3] Wang Cong(王 丛), Xu Mingyue(徐鸣悦), Liu Zhixin(刘志新) *et al. Foundry Technology*(铸造技术)[J], 2015, 36(11): 2619
- [4] Chen Anzhong(陈安忠), Ren Juanhong(任娟红), Wang Junwei(王军伟) *et al. China Metallurgy*(中国冶金)[J], 2018, 28(11): 30
- [5] Streicher M A. *Corrosion*[J], 1974, 30(4): 115
- [6] Qu H P, Lang Y P, Chen H T *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2012, 534: 436
- [7] Brown E L, Burnett M E, Purtscher P T *et al. Metallurgical Transactions A*[J], 1983, 14(4): 791
- [8] Lu Huihu, Luo Yi, Guo Hongkui *et al. Materials Science and Engineering A*[J], 2018, 735: 31
- [9] Lu Huihu, Guo Hongkui, Luo Yi *et al. Materials & Design*[J], 2018, 160: 999
- [10] Ma Li, Hu Shengsun, Shen Junqi *et al. Materials Letters*[J], 2016, 184: 204
- [11] Andrade T F, Kliauga A M, Plaut R L *et al. Materials Characterization*[J], 2008, 59(5): 503
- [12] Sello M P, Stumpf W E. *Materials Science and Engineering A*[J], 2010, 527(20): 5194
- [13] Nichol T J. *Metallurgical Transactions A*[J], 1977, 8(2): 229
- [14] Lu Huihu, Guo Hongkui, Liang Wei *et al. Materials & Design*[J], 2020, 188: 108 477
- [15] Zhu Yangyang(祝洋洋), Ning Likui(宁礼奎), Duan Chaohui(段超辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2022, 51(5): 1845
- [16] Tanahashi Mitsuru, Furuta Nobuo, Yamauchi C *et al. ISIJ International*[J], 2001, 41(11): 1309
- [17] Qu Zhidong(屈志东), Cheng Guoguang(成国光), Wan Wenhua(万文华) *et al. Proceedings of the 11<sup>th</sup> CSM Steel Congress*(第十一届中国钢铁年会论文集)[C]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2017: 383
- [18] Park ChanJin, Ahn Myungkyu, Kwon Hyukang. *Materials Science and Engineering A*[J], 2006, 418(1-2): 211
- [19] Yamagishi Takayuki, Akita Masayuki, Nakajima Masaki *et al. Procedia engineering*[J], 2010, 2(1): 275
- [20] Beck Paul A, Kremer Joseph C, Demer L. *Physical Review* [J], 1947, 71(8): 555
- [21] Hillert M. *Acta Metallurgica*[J], 1965, 13(3): 227
- [22] Sellars C M, Whiteman J A. *Metal Science*[J], 1979, 13(3-4): 187
- [23] Kong Yonghua(孔永华), Hu Huabin(胡华斌), Li Dongfang(李东方) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(5): 877
- [24] Ye Xiaoying(叶校瑛), Dong Jianxin(董建新), Zhang Maicang(张麦仓). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(7): 1423
- [25] Wang Ge(王 葛), Wang Dongran(王东冉), Liu Ligang(刘利刚) *et al. Transactions of Materials and Heat Treatment*(材料热处理学报)[J], 2014, 35(2): 94
- [26] Mizera J, Wyrzykowski J W, Kurzydłowski K J. *Materials Science and Engineering A*[J], 1988, 104: 157
- [27] Hu Hsun, Rath B B. *Metallurgical Transactions*[J], 1970, 1(11): 3181
- [28] Novikov Vladimir Yu. *Materials Letters*[J], 2012, 68: 413
- [29] Simpson C J, Aust K T, Winegard W C. *Metallurgical Transactions*[J], 1971, 2(4): 993

## Effect of Annealing Process on Microstructure of 29Cr-4Mo Super Ferritic Stainless Steel

Zheng Shihao<sup>1,2</sup>, Xie Zhiwen<sup>1</sup>, Ning Likui<sup>2</sup>, Hong Guoqi<sup>3</sup>, Liu Enze<sup>2</sup>, Tong Jian<sup>2</sup>, Tan Zheng<sup>2</sup>, Li Haiying<sup>2</sup>, Zheng Zhi<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

(2. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(3. Jiangsu FH Tube Industry Co., Ltd, Yancheng 224199, China)

**Abstract:** The effect of different annealing processes on microstructure of 29Cr-4Mo super Ferritic stainless steel seamless tube after cold rolling was investigated. The results show that the main inclusions in 29Cr-4Mo super ferritic stainless steel are Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. After annealing at 900 °C for 30 min, the grain boundaries especially on triple junctions and near the inclusions firstly form a small amount of  $\sigma$  phase. The average area fraction of  $\sigma$  phase increases with time prolonging while decreases with the temperature rising. There is no  $\sigma$  phase precipitating after holding for 50 min at 1000 °C and no  $\chi$  phase in the temperature range of 900 °C-1050 °C. The empirical formula of ferrite recrystallization grain growth under classical Sellars model was established. The formula can accurately predict the average grain size in the whole annealing process by comparing the calculated value and the experimental value.

**Key words:** 29Cr-4Mo steel; super Ferritic stainless steel; microstructure;  $\sigma$  phase; Sellars model

Corresponding author: Ning Likui, Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971143, E-mail: lkning@imr.ac.cn