

焊接用双相不锈钢 ER2209 线材的生产实践

李立¹, 季灯平¹, 马振宇¹, 严道聪¹, 胡梅青², 王贞应², 谢东西²
(1 浙江青山钢铁有限公司, 丽水 323900; 2 瑞浦科技特种钢研究院, 丽水 323900)

摘要: 通过对焊接用双相不锈钢 ER2209 线材生产实践过程中的冶炼、轧制、固溶及酸洗工艺的研究, 结果表明: 最佳的热加工温度为 1 000 ~ 1 050 °C, 可有效避免 σ 相析出导致的轧制开裂; 热处理温度为 1 050 ~ 1 100 °C, 材料的强度较低, 塑性较高, 冷拉拔性能优异; 采用 (H₂SO₄ + HF) 溶液预处理及 (HNO₃ + HF) 混酸洗的工艺进行酸洗, 线材表面质量优异, 无酸洗晶间腐蚀。

关键词: ER2209 线材; 双相不锈钢; σ 相析出; 固溶处理; 酸洗

Production Practice of Duplex Stainless Steel Wire Rods ER2209 for Welding Application

Li Li¹, Ji Dengping¹, Ma Zhenyu¹, Yan Daocong¹, Hu Meiqing², Wang Zhenying², Xie Dongxi²
(1 Zhejiang Qingshan iron and Steel Co., Ltd., Lishui 323900;
2 RuiPu Technology Special Steel Research Institute, Lishui 323900)

Abstract: The process of smelting, rolling, solution and pickling of duplex stainless steel ER2209 wire rods for butt welding was studied. The results show that the optimum hot working temperature was 1 000-1 050 °C, which can effectively avoid the rolling cracks caused by σ phase precipitation. The heat treatment temperature was 1 050-1 100 °C, the strength of the material was low, the plasticity was high, and the cold drawing performance is excellent. The process of (H₂SO₄ + HF) solution pretreatment and (HNO₃ + HF) mixed pickling was used for pickling. The wire surface quality was excellent without pickling intercrystalline corrosion.

Key Words: ER2209 Wire Rods; Duplex Stainless Steel; σ Phase Precipitation; Solution Treatment; Pickling.

近年来,随着双相钢 2205 的需求量不断增加,而作为其焊接材料 ER2209 的需求也逐年增加,市场应用前景广阔。ER2209 是奥氏体 + 铁素体双相不锈钢,兼有奥氏体不锈钢的优良韧性、焊接性能,和铁素体不锈钢的抗应力腐蚀特性,主要应用于石油化工和船舶制造等行业。针对双相不锈钢的生产制造及焊接性能的研究已有大量报道^[1-4],但针对焊接用双相不锈钢 ER2209 的研究较少。研究表明,焊接用双相不锈钢线材的生产制造关键包括以下几点:

(1) 提高钢水洁净度,减少钢中对焊接性能不利的有害元素,使材料具有优异的焊接性能;

(2) 设计并试验探索最优的化学成分及轧制工艺,避免轧制过程中产生 σ 相析出,使材料的热加工性能优异,最终生产出表面质量优良的线材;

(3) 设计并试验探索最优的化学成分及固溶、酸洗工艺,充分溶解 σ 析出相,使材料具有优良的

塑性,光滑的表面质量,适合于冷拉拔加工。

1 试验与分析

1.1 工艺流程

浙江青山钢铁有限公司的线材生产工艺流程为:

(1) 炼钢采用 50 t EAF(西安兴远) + 35 t AOD(自主设计制造) + 35 t LF(陕西向阳) + 35 t VD(陕西向阳) + 三机三流弧形连铸机(上海重矿),生产 180 mm × 180 mm 连铸方坯;

(2) 轧钢采用意大利达涅利高速线材轧机:生产设备包括 850 开坯机 + 24 架短应力轧机 + 10 架精轧机 + 4 架双模块轧机,将 180 mm × 180 mm 连铸方坯轧成 $\Phi 5.5$ mm 线材;

(3) 热处理及酸洗工序采用 20 工位环形固溶炉(台湾育华兴业) + 混酸酸洗生产线(自主设计建造),将 $\Phi 5.5$ mm 热轧黑皮线材通过热处理及酸洗

制成白皮线材。

1.2 化学成分

焊接用双相不锈钢 ER2209 的内控成分制订主要注意以下几点:

(1) 为提高优异的焊接性能,减少钢中对焊接有害的 C、P 等元素;

(2) 为改善热加工性能,由于硫含量显著影响热加工塑性,应控制 $S \leq 0.0015\%$,同时要综合平衡

各元素,降低 σ 相的析出温度 $\leq 1000\text{ }^\circ\text{C}$,避免轧制过程因温降过快而开裂;

(3) 为改善冷拉性能,ER2209 钢延伸率控制在 $25\% \sim 40\%$,冷拉过程易产生脆断,应适当提高 Ni 含量降低 N 含量,减少材料的冷加工硬化。

结合 ER2209 钢的化学成分标准要求,并综合考虑上述因素后,最佳的化学成分内控目标见表 1。

根据实际化学成分采用 Thermo-Calc 热力学软

表 1 ER2209 钢的化学成分标准及内控目标/%

Table 1 Chemical composition standard requirements and internal control objectives of ER2209 steel/%

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	N
标准	≤ 0.023	≤ 0.90	1.00 ~ 2.00	≤ 0.025	≤ 0.0030	22.50 ~ 23.50	8.00 ~ 9.00	≤ 0.30	3.00 ~ 3.50	0.080 ~ 0.200
内控	≤ 0.020	0.45 ~ 0.65	1.10 ~ 1.40	≤ 0.020	≤ 0.0015	23.10 ~ 23.40	8.50 ~ 8.70	≤ 0.30	3.10 ~ 3.20	0.110 ~ 0.130
实测值	0.018	0.55	1.20	0.015	0.0010	23.20	8.60	0.05	3.15	0.120

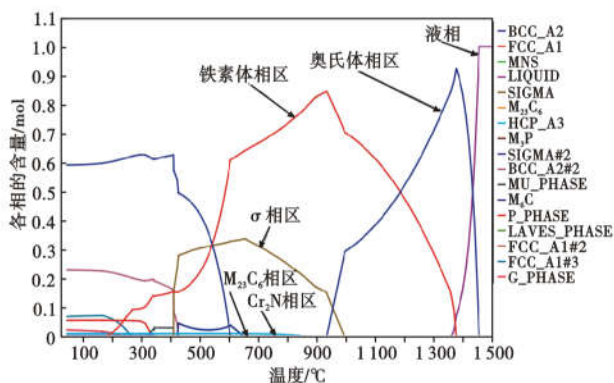


图 1 ER2209 钢采用 Thermo-Calc 计算的平衡组织相图

Fig. 1 Equilibrium hiphase diagram of ER2209 steel calculated by Thermo-Calc

件进行计算,其平衡组织相图如图 1 所示。

1.3 炼钢工艺

为提高钢水洁净度,降低钢中有害元素 C、S、P,炼钢工序控制要点为:

(1) 电弧炉可适当吹氧助熔,应注意出钢成分及温度控制,出钢温度控制在液相线 + (50 ~ 100) $^\circ\text{C}$;

(2) AOD 精炼炉氧化脱碳后,应进行充分还原,然后将还原渣扒除干净,精炼期造高碱度渣深脱硫,并保持精炼时间 $\geq 10\text{ min}$,充分脱氧脱硫,目标 $[S] \leq 0.0015\%$, $[O] \leq 30 \times 10^{-6}$;

(3) AOD 出钢时钢包中添加 $1.5\text{ kg/t}_{\text{钢}}$ 的 Si-Ca 块,LF 精炼时间 $\geq 40\text{ min}$,LF 出钢前 20 min 喂入 80 ~ 100 m 的纯钙线,保证软吹时间 $\geq 10\text{ min}$,使钢中夹杂物充分上浮;

(4) 连铸控制过热度 20 ~ 40 $^\circ\text{C}$,拉速 1.0 ~ 1.3 m/min,为减少 σ 相的析出,应适当加强足辊及

二冷段的冷却。

1.4 轧制工艺

双相不锈钢的轧制是生产过程中最大的难点,常见问题有:

(1) 相比于普通不锈钢,双相钢宽展大,尺寸难以控制,线材易产生耳子、折叠等缺陷;

(2) 双相不锈钢适宜的热加工温度范围窄,过程温度控制不当,线材极易产生裂纹、翘皮等缺陷;

(3) 在高温条件下,双相不锈钢强度低,与轧钢件接触易产生划伤缺陷,严重时甚至导致堆钢的生产事故。

在生产初期,遇到较多的质量问题是材料在轧制过程中开裂,线材成品表面出现裂纹缺陷,如图 2 所示。开裂样品状态:加热温度 1180 ~ 1220 $^\circ\text{C}$,控制终轧温度 950 ~ 1000 $^\circ\text{C}$,轧后空冷。

针对双相不锈钢的热塑性及裂纹缺陷产生的原因,国内外学者进行了大量研究^[5-10],认为主要原因是:双相不锈钢中 Cr、Mo 含量较高,极易析出较高 Cr、Mo 含量的金属间化合物 σ 相,高温条件下 σ 相的快速析出使材料脆化^[11],导致在轧制或锻造过程开裂。本试验对开裂坯料进行取样分析,也观察到有大量的 σ 析出相残留,具体如图 3 所示。存在析出物的样品状态:加热温度 1180 ~ 1220 $^\circ\text{C}$,控制终轧温度 950 ~ 1000 $^\circ\text{C}$,轧后空冷。

因此,如何避免高温条件下 σ 相的析出,使热加工工艺的合理制定显得尤为重要。

取样对 ER2209 线材 800 ~ 1150 $^\circ\text{C}$ 的高温力学性能进行试验,试验结果如图 4 所示。样品状态:规格 $\Phi 5.5\text{ mm}$,轧制加热温度 1220 ~ 1260 $^\circ\text{C}$,终轧

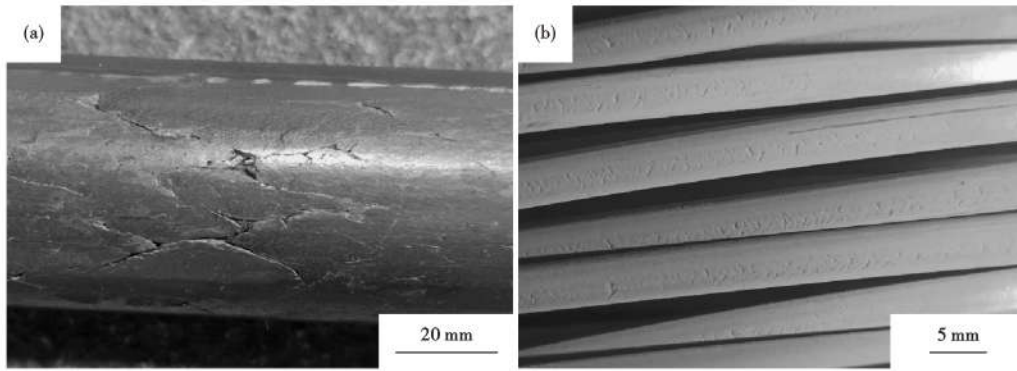


图 2 ER2209 线材轧制过程中产生的缺陷:(a)飞剪取样(Φ48 mm)开裂样品,(b)线材取样(Φ5.5 mm)表面裂纹

Fig. 2 Defects produced in the rolling of ER2209 wire: (a) cracking sample of flying shear sampling (Φ48 mm), (b) surface cracks of wire sampling (Φ5.5 mm)

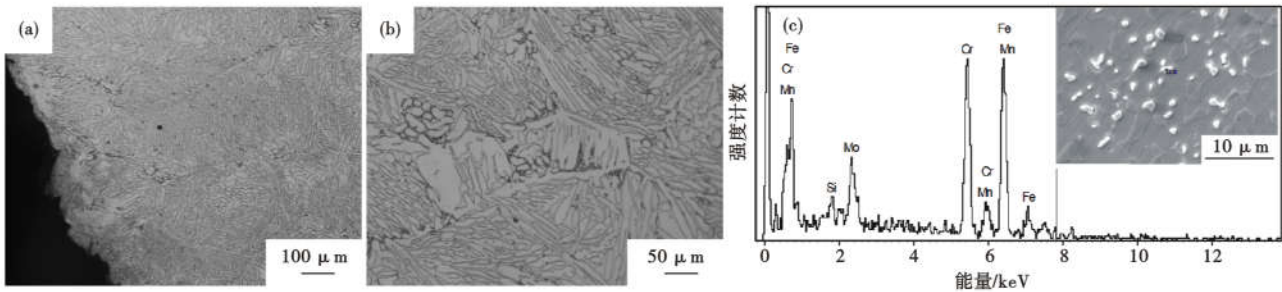


图 3 开裂坯料的 σ 析出相扫描电镜分析:(a)坯料表面;(b)坯料心部;(c)能谱分析

Fig. 3 SEM analysis of σ precipitated phase of cracked billet: (a) billet surface; (b) billet centre; (c) energy spectrum analysis

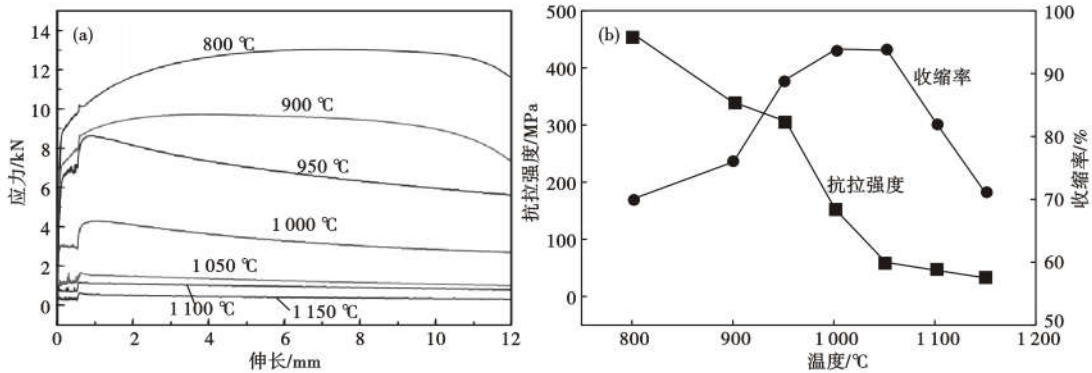


图 4 ER2209 钢不同温度下的高温性能对比:(a)拉伸曲线,(b)抗拉强度和收缩率

Fig. 4 Comparison of high temperature performance of ER2209 steel at different temperatures: (a) tensile curve, (b) tensile strength and shrinkage

温度 1 000 ~ 1 050 °C, 轧后水冷。

从图 4 可以看出:随着温度的增加,ER2209 钢的抗拉强度逐渐变小,收缩率先慢慢变大后减小,在 950 ~ 1 100 °C 具有较高的收缩率,1 000 ~ 1 050 °C 达到峰值,1 100 °C 后收缩率急剧下降,表明材料在 950 ~ 1 100 °C 都具有良好的热塑性,适合热加工,最佳的热加工温度区间 1 000 ~ 1 050 °C。对材料在超过 1 100 °C 后收缩率急剧下降的原因进行分析,取样发现当温度超过 1 100 °C 后,材料的晶粒度发生

了明显的长大。后续的固溶试验也证明了温度超过 1 050 °C 后开始长大。

为避免 σ 析出相造成轧制裂纹,轧制过程注意事项如下:

(1)加热工艺:为保证坯料中 σ 相充分溶解,加热温度为 1 220 ~ 1 260 °C,加热时间 2 ~ 3 h;当加热温度在 1 220 ~ 1 260 °C 时,考虑到加热温度和坯料的实际温度相差 20 ~ 30 °C,以及出炉后的温降,开坯过程的温降以及轧机冷却水喷溅至钢坯上造成的温降,

实测轧制过程中坯料的实际温度在 1 000 ~ 1 050 ℃。

(2) 为避免开坯后缓慢冷却导致大量 σ 相的析出, 应采取水冷或风机冷却。

(3) 过程温度控制: 为避免温降过快导致开裂, 粗轧关水轧制, 采用感应加热进行加热补温, 保证轧制全程温度在 1 000 ~ 1 050 ℃, 轧后钢中为避免 σ 相析出, 采取喷水冷却;

(4) 轧制速度控制: 为减少过程温降, 应尽量提高轧制速度, 但该材质高温强度低, 易出现堆钢事故, 轧制速度应控制在 70 ~ 75 m/s。

1.5 固溶工艺

双相不锈钢的热处理通常采用固溶处理, 目的是充分溶解热轧组织中的 σ 相, 使材料的强度降

低, 塑性提高, 以利于后续的冷拉拔加工, 同时提高材料的耐腐蚀性能。王国华^[12]研究表明, 当双相不锈钢在室温条件下存在 σ 析出相, 材料的强度增加, 但塑性、韧性及耐腐蚀性能显著降低。赵晖、徐玲^[13]等人的研究表明, 随着固溶温度升高, 奥氏体相逐渐增加, 当固溶温度为 1 060 ℃ 时, 材料的相比比例大约为 1:1, 耐腐蚀性能最佳。

为摸索最佳的热处理工艺, 取热轧盘条样品在 1 000 ~ 1 100 ℃ 进行固溶处理试验, 保温时间 1 h, 热轧态及不同固溶温度下金相组织如图 5 所示。样品状态: 规格 $\Phi 5.5$ mm, 轧制加热温度 1 220 ~ 1 260 ℃, 终轧温度 1 000 ~ 1 050 ℃, 轧后水冷。

从以上的对比实验可以看出: 随着固溶温度的

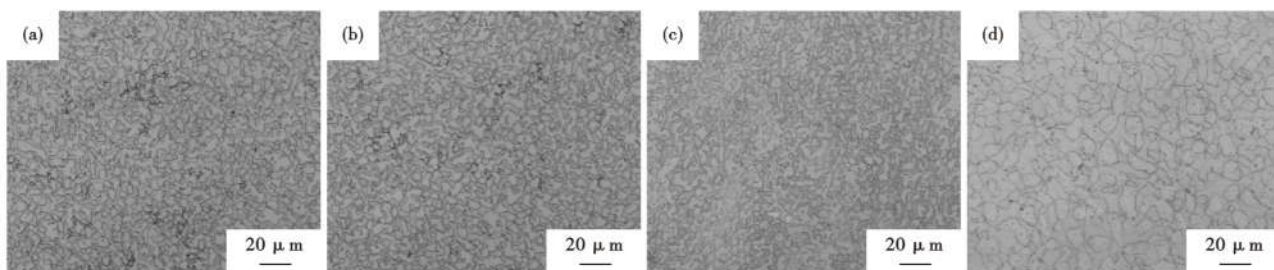


图 5 ER2209 钢在不同温度下固溶后的组织形貌: (a) 热轧, (b) 1 000 ℃, (c) 1 050 ℃, (d) 1 100 ℃

Fig. 5 Microstructure morphology of ER2209 steel after solution at different temperatures: (a) Hot rolling, (b) 1 000 ℃, (c) 1 050 ℃, (d) 1 100 ℃

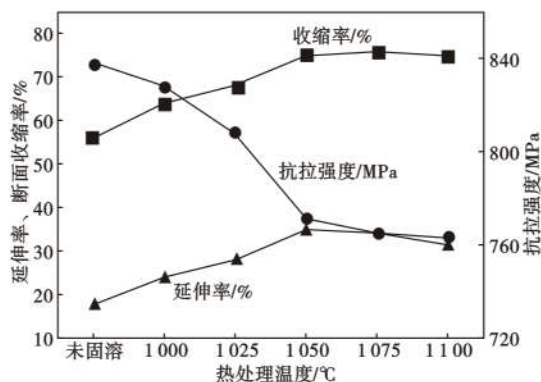


图 6 ER2209 钢在不同温度下固溶后的力学性能对比

Fig. 6 Comparison of mechanical properties of ER2209 steel after solution at different temperatures

提高, 钢中 σ 相逐渐溶解而变少, 在 1 050 ℃ 后全部消失, 超过 1 050 ℃ 后, 晶粒组织开始变大, 当温度达到 1 100 ℃ 时, 晶粒度 7 级。

同时, 对不同固溶工艺条件下的样品进行力学性能和耐腐蚀性能对比试验, 结果如图 6 和图 7 所示。从图 6 中可以看出, 随着温度的提高, 抗拉强度逐渐减小, 超过 1 050 ℃ 后有减小趋势; 延伸率和收

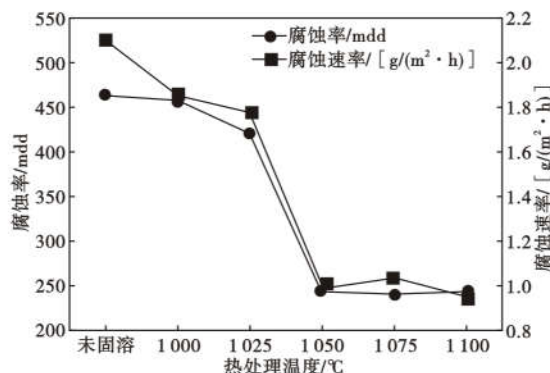


图 7 ER2209 钢在不同温度下固溶后的点腐蚀测试结果

Fig. 7 Pitting corrosion test results of ER2209 steel after solution at different temperatures

缩率随着固溶温度提高开始逐渐上升, 1 050 ℃ 达到最高, 当固溶温度超过 1 050 ℃ 后无明显变化; 图 7 的点腐蚀测试结果表明, 固溶温度达到 1 050 ℃ 后腐蚀率和腐蚀速率都明显减小, 超过 1 050 ℃ 后无明显变化。

通过不同温度固溶后 ER2209 钢的金相组织、力学性能及点腐蚀性能对比分析可以看出, 在

1 050 ~ 1 100 °C 固溶时,材料中的 σ 相完全消失,抗拉强度降低,延伸率和断面收缩率提高,点腐蚀速率明显减小,可以获得最优的金相组织和最佳的力学及耐腐蚀性能。

1.6 酸洗工艺

相比于普通的奥氏体不锈钢,双相不锈钢由于 Cr、Mo、N 含量更高,氧化皮的内层结构更复杂,氧化膜的稳定性更高^[14],因此,酸洗难度也更大。

本试验先后采用两种酸洗工艺对固溶后的 ER2209 双相不锈钢线材进行酸洗,具体酸洗工艺如表 2 所示。

采用酸洗工艺(一)对固溶后的 ER2209 线材进行酸洗时,产生明显晶间腐蚀,严重时甚至出现发灰及掉皮缺陷,缺陷如图 8 所示。

对于钢的掉皮及晶间腐蚀缺陷,分析认为可能为酸洗中 HCl 浓度较高所致,因为 Cl^- 原子半径小,很容易穿透氧化皮,吸附于贫铬的奥氏体基体上,导致晶间腐蚀的产生^[15]。为改善此类缺陷,去掉预酸洗溶液中的 HCl,提高 H_2SO_4 的浓度,晶间腐蚀缺陷明显改善,采用酸洗工艺(二)对固溶后的 ER2209 线材进行酸洗,改善后的线材表面质量及金相组织如图 9 所示。

表 2 ER2209 钢酸洗工艺对比
Table 2 Comparison of pickling process of ER2209 steel

酸洗工艺	(H ₂ SO ₄ + HCl + HF) 溶液预处理			(HNO ₃ + HF) 混酸洗		
	浓度/%	温度/°C	时间/min	浓度/%	温度/°C	时间/min
(一)	H ₂ SO ₄ :4.0 ~ 6.0 HCl:8.0 ~ 10.0 HF:2.0 ~ 4.0	30 ~ 50	50 ~ 90	HNO ₃ :9 ~ 12 HF:2.0 ~ 3.0	40 ~ 50	15 ~ 25
酸洗工艺	(H ₂ SO ₄ + HCl + HF) 溶液预处理			(HNO ₃ + HF) 混酸洗		
	浓度/%	温度/°C	时间/min	浓度/%	温度/°C	时间/min
(二)	H ₂ SO ₄ :15 ~ 25 HF:2.0 ~ 4.0	50 ~ 60	120 ~ 150	HNO ₃ :9 ~ 12 HF:2.0 ~ 3.0	40 ~ 50	15 ~ 25

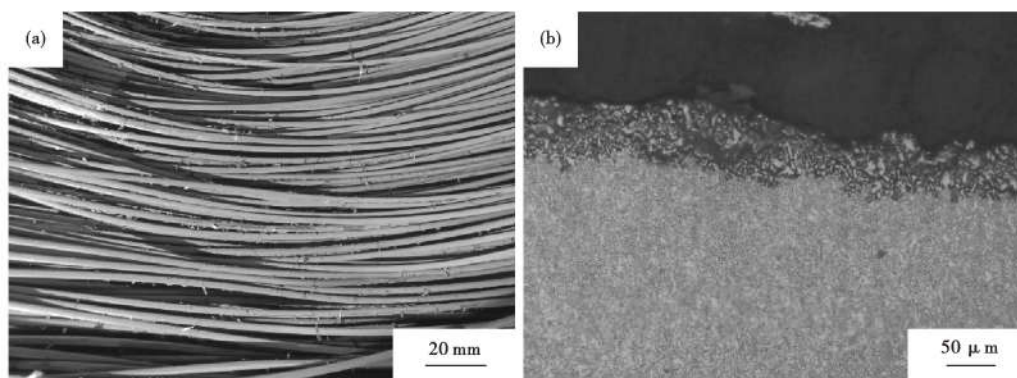


图 8 ER2209 钢酸洗产生的掉皮缺陷(a)和晶间腐蚀缺陷(b)

Fig. 8 scaling defects (a) and Intergranular corrosion defects (b) caused by pickling of ER2209 steel

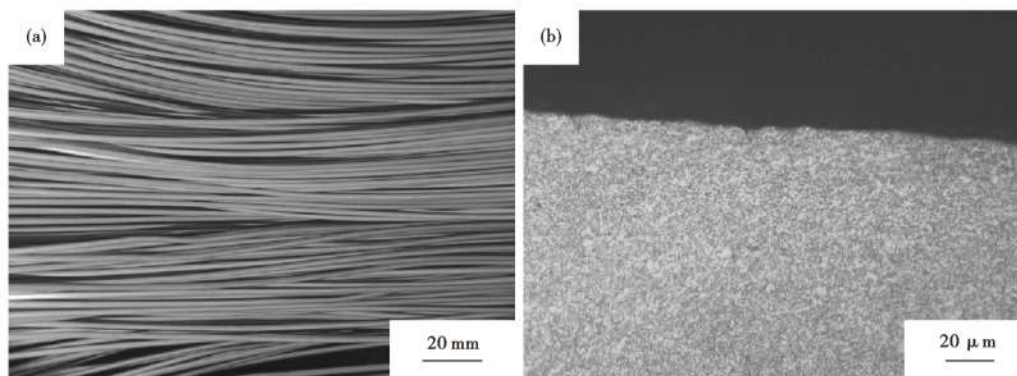


图 9 ER2209 钢酸洗正常的表面质量(a)及金相组织(b)

Fig. 9 Surface quality (a) and metallurgical structure (b) of ER2209 steel with normal pickling

2 结语

(1) 当加热温度在 1 220 ~ 1 260 ℃ 时, 实际坯料轧制温度在 1 000 ~ 1 050 ℃, 在此温度范围最适合于轧制加工, 可有效避免钢中 σ 相析出而导致的轧制开裂, 轧后线材表面质量优良。

(2) ER2209 钢的最佳固溶温度 1 050 ~

1 100 ℃, 在该范围内钢中 σ 相完全固溶, 材料强度降低, 塑性提高, 冷拉拔性能优异。

(3) 采用 (H₂SO₄ + HF) 溶液预处理及 (HNO₃ + HF) 混酸洗的酸洗工艺, 线材表面质量光洁度高, 无晶间腐蚀缺陷。

参考文献

[1] 李冬毓, 张永明. 双相不锈钢焊接技术研究[J]. 石油化工设备技术, 2017, 38(1): 56-58.

[2] 秦 琴, 田金欣, 唐诗佳, 等. 双相不锈钢焊接性能及接头耐腐蚀性能的研究现状[J]. 机械工程材料, 2021, 45(9): 13-18.

[3] 陈 森, 严 铿, 王为华, 等. 基于国产核级焊材的 2205 双相不锈钢焊接接头性能分析[J]. 焊接技术, 2016, 45(7): 26-29.

[4] 丁斌华, 吉建军, 吴明华, 等. ER2209 双相不锈钢焊接用线材[Z]. 永兴特种不锈钢股份有限公司, 2013.

[5] 姜世振, 吴 玖, 韩俊媛, 等. 双相不锈钢热塑性的研究[J]. 钢铁, 1995, 30(7): 55-59.

[6] 宋志刚, 陈 斌, 郑文杰, 等. 铸态 00Cr22Ni5Mo3N 的热塑性[J]. 钢铁研究学报, 2005, 17(6): 51-54.

[7] 王晓峰, 陈伟庆, 毕洪运, 等. 影响双相不锈钢热塑性的诸因素讨论[J]. 上海金属, 2007, 29(6): 37-41.

[8] 吴天海. 2205 双相不锈钢中 σ 相的析出及其对组织性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.

[9] 马 明. 双相不锈钢热变形行为及组织演变[D]. 沈阳: 东北大学, 2016.

[10] 周世锋, 周宝金, 俞树国, 等. 双相不锈钢 ER2209 热塑性研究[J]. 焊接, 2012(7): 45-48.

[11] 杨银辉, 严 彪, 郑 鑫. 双相不锈钢高温时效 σ 相析出行为研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(19): 105-109.

[12] 王国华. σ 相的析出对双相不锈钢组织性能的影响[J]. 中国冶金, 2011, 21(6): 15-18.

[13] 赵 晖, 徐 玲. 热处理对双相不锈钢的组织 and 腐蚀性能的影响[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(3): 288-290.

[14] 李国平, 侯瑞鹏, 王培智, 等. S31803 双相不锈钢酸洗工艺的试验[J]. 特殊钢, 2008, 29(2): 67-68.

[15] 郝文慧, 秦丽雁, 刘大烈, 等. 盐酸浓度对双相不锈钢酸洗的影响[C]. NACE 东亚及太平洋地区国际腐蚀大会暨第三届 NACE 上海国际腐蚀年会论文集. 2012: 69-71.

关于认准《特殊钢》网址、防范假冒网站的声明

《特殊钢》杂志由中信泰富特钢集团股份有限公司主管/大冶特殊钢有限公司主办,《特殊钢》编辑部出版,是全国特殊钢行业知名的综合性科技刊物(双月刊);《特殊钢》杂志于 1980 年创刊发行,国际标准刊号为 ISSN1003-8620,国内统一刊号为 CN42-1243/TF。

编辑部发现网络上存在大量假冒《特殊钢》杂志的网页,为维护我刊良好声誉和广大作者、读者的权益,本社郑重声明如下:

(一) www.specialsteeljournal.com 为《特殊钢》杂志的唯一网址,备案号为鄂 ICP 备 2022000839 号,请广大作者、读者使用《特殊钢》网址进行投稿、订阅、论文免费下载等操作。

(二) 除维普、万方、知网、超星等网站为本社授权合作网站,具有数字化复制权、发行权、汇编权、翻译权、信息网络传播权、版式设计专有权,其余网站皆未经本社授权,无权从事相关内容的刊登、收费阅读,承揽稿件,承接广告等行为,请广大作者、读者提高警惕,注意甄别,谨防受骗,由此造成的一切损失和后果,本编辑部不承担任何经济 and 法律责任;同时也鼓励向本编辑部进行举报相关侵权线索。

(三) 未经授权网站请于 2023 年 3 月 31 日前自行将与《特殊钢》杂志相关的内容撤除,逾期仍存在涉嫌侵害著作权、名誉权的单位 or 个人,本编辑部保留进一步发函、举报、诉讼等法律手段进行维权,必要时上报公安机关依法追究刑事责任。

《特殊钢》编辑部