

双相不锈钢成分、性能及析出相分析

于海成¹ 严与辉² 刘小杨³ 唐张献² 吴桂林²

(1 兴机电器有限公司,温州 325027;2 宣达实业集团有限公司,温州 325105;
3 埃科特富系统有限公司,加拿大,米西索加 L5C3C8)

摘要 叙述了常用的超级双相不锈钢的成分、耐腐蚀性和应用,分析了不同种析出相、有害相、点蚀当量值(PRE)及焊接对双相不锈钢组织和性能的影响,得出通过控制合金化成分,调整点蚀当量值,编制合理的热处理工艺,严格控制有害相析出,使两相比含量比值接近 1,可获得良好耐蚀性、高强度和耐磨性的双相不锈钢。

关键词 双相不锈钢 成分 析出相 耐蚀性 研究现状

Analysis on Composition, Properties and Precipitated Phases of Duplex Stainless Steel

Yu Haicheng¹, Yan Yuhui², Liu Xiaoyang³, Tang Zhangxian² and Wu Guilin²

(1 Xingji Electric Apparatus Co Ltd, Wenzhou 325027;2 Xuan Da Industrial Group Co Ltd, Wenzhou 325105;
3 Active Exhaust Ltd, Mississauga, Canada L5C3C8)

Abstract The composition, corrosion resistance and application of normal and super duplex stainless steels have been summarized, and different kinds of precipitated phases, harmful phases, pitting resistant equivalent (PRE) and effect of welding on structure and properties of duplex stainless steel are analyzed. It is obtained that with controlling alloy chemical composition adjusting pitting resistant equivalent value; scheduling reasonable heat treatment process to control the precipitation of harmful phases and the ratio of dual phase content near to 1, it is able to get better corrosion, higher strength and wear-resistant duplex stainless steel.

Material Index Duplex Stainless Steel, Composition, Precipitated Phase, Corrosion Resistance, Present Research Status

双相不锈钢,是指微观组织由铁素体与奥氏体两相所构成的一类不锈钢,且两相比比例接近,一相含量至少占 30%。由于具有铁素体和奥氏体双相的微观组织,双相不锈钢结合了铁素体和奥氏体不锈钢的优点,是一种强度高、耐蚀性好的结构、功能一体化材料^[1]。广泛应用在石油、化工、海洋、能源、建筑等多个行业,成为近年来耐蚀材料中研究的热点。

1 双相不锈钢的发展历程

1.1 国外双相不锈钢

目前国外开发的双相不锈钢主要是属于第三代双相不锈钢^[2-3],牌号有 SAF2507⁺、Zeron100 等,这类钢的特点是含碳量更低(C 为 0.01%~0.02%),合金含量更高,其目的是用于已有的双相不锈钢无法抵抗的强腐蚀环境中。超级双相不锈钢含铬 25% 含钼 1%~4% 和氮 0.2%~0.3%,另外在一些情况下,还添加了铜和钨。

1.2 中国双相不锈钢

中国特钢企业协会不锈钢分会对 2017 年中国不锈钢粗钢产量进行了统计,其中不锈钢粗钢产量 2 577.37 万 t,同比增加 116.54 万 t,增长了 4.74%,我国双相不锈钢产量创历史新高,达到 101 959 t。其中 2205 型热轧产品是目前产量最大、用途最广的一类双相不锈钢产品^[4]。

高娃等人^[5]于 2005 年介绍了双相不锈钢在武器装备上的应用前景,认为双相不锈钢不仅可以在低浓度氯化物环境中的得到广泛应用,还可以在硝酸、尿素、磷酸、醋酸等高腐蚀的环境中广泛使用。

王兰喜等人^[6]于 2017 年研究了第三代超级双相不锈钢 S32750(2507),主要用于含高氯化物腐蚀的设备及管道上。在含钼双相不锈钢中,钼和氮含量越高, σ 相析出敏感性也越大,使制造难度也加大很多。

仇璐^[7]于 2018 年研究了热输入对超低碳双相不锈钢焊缝性能的影响,认为焊接热输入过小,接头冷却快,阻碍了铁素体向奥氏体转变。

张鹏等人^[8]于 2018 年介绍了双相不锈钢成形技

术研究进展,认为目前双相不锈钢的成形技术主要还是轧制、铸造、焊接等传统加工技术,增材制造、粉末注射热等静压技术还存在问题,当双相不锈钢氮含量大于 0.4% 时,其配套焊接材料和焊接性还需继续研究需要精确控制氮含量。

攀钢集团曾路等人^[9]于 2018 年研究冷轧高强双相钢中残留奥氏体的作用,将 DP980 冷轧高强钢在

两相区保温后通过配分工艺得到一定量的残留奥氏体,达到高的强度、塑性和冲击成形性的良好结合。

2018 年 4 月宝钢股份中央研究院蔡珍等人^[10]介绍了短流程热轧双相钢的生产现状及发展趋势,目前,纽柯、蒂森、阿维迪等国外企业和包钢、涟钢、武钢等国内企业均在短流程生产线上实现了热轧双相钢的生产,强度以 600MPa 级为主。实践证明,短流程

表 1 常用双相不锈钢的典型化学成分和性能
Table 1 Typical chemical composition and properties of normal duplex stainless steels

类型	UNS	普通命名	主要元素成分/%								
			C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Mn	Si
低合金型 PRE:20~30	S32001	19D	0.03	20.5	2.0	0.60	0.11	1.00	-	5.0	1.0
	S32101	LDX2101	0.04	21.5	1.5	0.45	0.22	0.45	-	5.0	1.0
	S32202	UR2202	0.03	22.5	1.9	0.45	0.22	0.20	-	2.0	1.0
	S82011	ATI2102	0.03	22.0	1.5	0.55	0.21	0.50	-	2.5	1.0
	S32003	ATI2003	0.03	21.5	3.5	1.75	0.17	-	-	2.0	1.0
	S32304	2304	0.03	23.0	4.8	0.30	0.10	0.37	-	2.5	1.0
		该类别钢耐蚀性能	1、300 mV 电位下,NaCl 溶液 CPT 值高于 304 L,和 316 L 相当。 2、高压釜的中性氯化物 试验时间 1000 h,不发生应力腐蚀。 3、耐晶间腐蚀性能良好,能够通过 CuSO ₄ + H ₂ SO ₄ 铜屑法的检验。								
		应用效果	高强度和价廉特色,能代替 304 L 和 316 L。								
中合金 22 型 PRE:35	S32205	2205	0.03	22.5	5.5	3.25	0.17	-	-	2.0	1.0
		该类别钢耐蚀性能	1、在含 Cl ⁻ 的环境中耐孔蚀性能优于 18-5Mo 型双相不锈钢。 2、10% FeCl 溶液 20 ℃,72 h 缝隙腐蚀中,失重 0.52 g 优于 316 L 失重 0.69 g。 在氯化物的环境中其抗点蚀及裂缝腐蚀的性能特别好,优于 316 L 和 317 L。								
		应用效果	在氯化物的环境中其抗点蚀及裂缝腐蚀的性能特别好,优于 316 L 和 317 L。								
高合金 25 型 PRE:36~40	S31200	44LN	0.03	25.0	6.0	1.60	0.17	-	-	2.0	1.00
	S31260	DP3	0.03	25.0	6.5	3.00	0.20	0.50	0.40	1.0	0.75
	S32506	SD40	0.03	25.0	6.4	3.30	0.14	-	0.17	1.0	0.90
	S32550	255	0.04	25.5	5.5	3.40	0.17	2.00	-	1.5	1.00
	S32950	7Mo Plus	0.03	27.5	4.3	1.70	0.25	-	-	2.0	0.60
		该类别钢耐蚀性能	一般含 25% Cr,还含有 Mo 和 N,有的还含 Cu 和 W,这类钢的耐蚀性能高于 22% Cr 的双相不锈钢,孔蚀电位明显高于 316 L,也优于 329 J1 钢。								
		应用效果	氯化物的环境中其抗点蚀及裂缝腐蚀的性能特别好,含 W 的双相钢可以抵抗 10% 以下的结晶颗粒产生的冲刷腐蚀。								

表 2 超级双相不锈钢的典型化学成分及点蚀抗力当量 (PRE)
Table 2 Typical chemical composition and pitting resistant equivalent (PRE) of super duplex stainless steels

类型	UNS	普通命名	主要元素成分/%								
			C	Cr	Ni	Mo	N	C	W	Mn	Si
超级不锈钢型 PRE:40~50	S32520	2507Cu	0.03	25.0	6.8	3.5	0.28	1.25	-	1.5	0.8
	S32750	2507	0.03	25.0	7.0	4.0	0.28	0.50	-	1.2	0.8
	S32760	Zeron100	0.03	25.0	7.0	3.5	0.25	0.75	0.75	1.0	1.0
	S32808	DP28W	0.03	27.5	7.6	1.0	0.35	-	2.30	1.1	0.5
	S32906	SAF2906	0.03	29.0	6.7	2.1	0.35	0.80	-	1.2	0.8
	S39274	DP3W	0.03	25.0	7.0	3.0	0.28	0.50	2.00	1.0	0.8
	S39277	AF918	0.025	25.0	7.3	3.5	0.28	1.60	1.00	0.8	0.8
	S32707	SAF2707	0.03	27.5	7.5	1.60	0.40	1.00	Co1.5	1.5	0.5
	S33207	SAF3207	0.03	31.0	7.5	4.0	0.50	1.00	-	1.5	0.8
	超级不锈钢型 PRE: > 50		该类别钢耐蚀性能	1、在不同中性氯化物溶液中,比其他的双相钢具有更高的 CPT 值。 2、含 6% Mo 以上的具有极其优异的耐孔蚀和缝隙腐蚀性能。 3、5% NaCl、0.5% HAC 水溶液应力腐蚀测试,外加小于 90% 拉伸强度时,不发生应力腐蚀开裂。 4、在甲酸和醋酸中可以和高合金的奥氏体不锈钢相媲美。 5、耐 0.25% 砂粒 + 8.9~29.3 m/s 流速合成的海水磨损腐蚀。							
		应用效果	适合高氯化物、海水和含 Cl ⁻ 为工作介质。具有优良的耐点腐蚀和缝隙腐蚀,耐应力腐蚀断裂和耐磨腐蚀性能。同时,它还具有高的机械强度和良好的焊接性能。与其它双相钢相比,该钢种的这些优良性能完全可代替超级奥氏体钢。								

注:PREN = Cr + 3.3(Mo + 0.5W) + 16N

热轧双相钢组织更为细小均匀,具有更高的强塑积、冲击韧性和优良的焊接性能。

2 双相不锈钢的分类

双相不锈钢按其化学成分和抗点蚀当量可将划分为四种类型:低合金型、中合金型、高合金型和超级双相不锈钢型,见表1和表2^[11-12]。

3 双相不锈钢的微观组织结构及析出相分析

双相不锈钢中含有铁素体和奥氏体两相组织,一般需要在较高的温度之下(1 050~1 200 ℃)进行固溶处理,其才能获得 α 和 γ 两相组织结构,奥氏体组织^[13]为呈岛状或条状分布在黑色的铁素体基体当中,并且两相的界面处较为干净,并无析出相产生。双相不锈钢的性能取决于 α 和 γ 二者的平衡比例,普遍认为,当 α 和 γ 两相比例接近时,双相不锈钢的综合性能最佳,结合1 200 ℃固溶试样的X射线衍射(XRD)分析^[14],衍射分析测结果表明,组织中存在 α 相和 γ 相的衍射峰,即验证了上述对组织中 α 和 γ 两相的推断。双相不锈钢中铁素体和奥氏体组织的两

相比比例与化学成分和热处理温度等因素息息相关,特别是热处理的温度对双相不锈钢的相结构影响极大,在300~1 000 ℃等温时效或者进行不恰当的热处理时将会析出一些二次相,其析出相的种类和特征如表3所示^[15-16]。这些析出相都属于脆性相,将会对双相不锈钢的综合力学性能和抗腐蚀性能产生诸多不良影响,因此,在热处理过程中应该尽可能地避免脆性相的产生和析出。

3.1 σ 相对双相不锈钢的影响

在双相不锈钢热处理过程产生的所有析出相中, σ 相析出所带来的危害性最大^[17-18]。其以Fe, Cr为主要成分,富含Cr和Mo,是一种Fe-Cr-Mo的复合物,结构致密并且较为复杂,硬度高且脆性大,即使是少量的 σ 相也能显著降低双相不锈钢的韧性和塑性,并且由于其Cr含量较高,在析出后造成其周围形成了贫Cr区,从而导致双相不锈钢的抗腐蚀性能降低。 σ 相主要是在奥氏体和铁素体的两相界面以及铁素体相的晶界处析出,析出的温度范围为600~1 000 ℃,并且其析出和转变是一个可逆过程。 σ 相由铁素

表3 双相不锈钢中的相和控制措施
Table 3 Phases in duplex stainless steel and control measures

析出相类型	化学式	析出温度范围/℃	晶系	晶格参数/A	对双相钢性能影响	控制措施
铁素体(α)	-	-	体心	$a = 0.286 - 0.288$	1、良好的抗氧化性,耐腐蚀性和耐氯化物腐蚀破裂性。 2、易产生晶间腐蚀。	1、控制Cr含量12%~30%。 2、经过650~815 ℃短时间回火,便可消除晶间腐蚀。
奥氏体(γ)	-	-	面心	$a = 0.358 - 0.362$	1、稳定奥氏体化组织 2、强度高且耐晶间腐蚀和提高耐氯化物应力腐蚀	1、控制Ni含量2%~7.5%。 2、固溶处理1 020~1 100 ℃加热并水冷
σ	Fe-Cr-Mo	600~1 000	四方	$a = 0.87; c = 0.454$	σ -相形成会显著地降低钢的塑性和韧性 容易产生孔蚀现象	温度控制1 000 ℃以上进行固溶处理后快速冷却 提高合金元素CPT值 减少并控制550~650 ℃停留时间。
χ	$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$	700~900	立方	$a = 0.892$	降低钢的塑性和韧性	提高合金元素CPT值 减少并控制550~650 ℃停留时间。
R	Fe-Cr-Mo	550~650	三角	$a = 1.0903$	降低钢的塑性和韧性	提高合金元素CPT值
π	$Fe_7Mo_3N_4$	550~600	立方	$a = 0.647$	容易产生孔蚀现象	减少并控制550~650 ℃停留时间。
τ	-	550~650	正交	$a = 0.405; b = 0.484; c = 0.286$	降低钢的塑性和韧性	1、一般快冷通过1 000 ℃这一温度区域。 2、含碳量小于0.03%的可以不控制。
M_7C_3	-	950~1 050	正交	$a = 0.452; b = 0.699; c = 1.211$	1、消耗其近邻区域铁素体含量; 2、出现晶界贫铬现象。	1、一般快冷通过这一温度区域。 2、含碳量小于0.03%的可以不控制。
$M_{23}C_6$	-	600~950	立方	$a = 1.056 - 1.065$	1、出现晶界贫铬现象 2、降低钢的塑性和韧性	1、减少并控制900 ℃停留时间。 2、冶炼过程控制N元素的进入。
Cr_2N	Cr_2N	700~900	六角	$a = 0.480; c = 0.447$	1、对晶界起到一定的钉扎作用,从而使晶界呈波浪形弯曲形貌。 2、出现贫铬现象。	1、减少并控制900 ℃停留时间。 2、冶炼过程控制N元素的进入。
CrN	CrN	-	立方	$a = 0.413; c = 0.447$	析出量较少,无显著影响	无需控制

体分解而来, $\alpha \rightarrow \gamma' + \sigma$ (Cr46Fe54, 正方, 片状, 硬而脆)^[19-20]。在 Cr 含量相对较高的铁素体不锈钢中, σ 相的析出温度不高于 820 °C, 并且析出速度也较为缓慢, 常常耗时几小时乃至几百小时。而在双相不锈钢中, 尤其是在 Cr, Mo 含量都较高的超级双相不锈钢中, 铁素体中含有大量的 Cr, Mo 合金元素, 特别是 Mo 合金元素的存在, 将会扩大 σ 相稳定存在的温度范围, 并且极为显著地缩短其形成时间, 使得其在温度高于 950 °C 的情况下也能够形成, 且析出时间也只需要短短几分钟而已。因此, 为了避免双相不锈钢中脆性 σ 相的析出和产生, 特别是 Cr, Mo 合金含量较高的双相不锈钢, 通常采取固溶处理后快速冷却的措施。

然而也有关于 σ 相正面作用的报道^[21-23], 利用 σ 相在高温通过延缓晶粒长大可以提高双相不锈钢热塑性, 适当数量的 σ 相可以增强不锈钢在硫酸溶液中的抗腐蚀磨损行为等。总之, σ 相是双相不锈钢领域一个研究重点与热点问题。

3.2 χ 相对双相不锈钢的影响

χ 相一般在 700 ~ 900 °C 的温度范围内沿铁素体晶界以及铁素体-奥氏体相界处析出, 其析出量较小, 与 σ 相相比要少得多, 并且其存在的温度和温度范围均较低, 但其同样能对双相不锈钢的韧性和抗腐蚀性能造成诸多不良影响, 例如 SAF2507 双相不锈钢在低于 σ 相转变温度下进行处理时, 其出现了孔蚀现象, 这明显与 χ 相存在必然关系。并且由于其富含 Mo 和 Cr 合金元素, 造成与其同时产生形成的二次奥氏体相出现贫铬和贫钼现象, 这必然会降低钢材的耐腐蚀能力。不过, 随着时效时间的延长, χ 相将会逐渐转变为 σ 相, 因而一般又将 χ 相看成是一种能够转变成为 σ 相的亚稳相^[24-27]。

3.3 R 相对双相不锈钢的影响

R 相最早是在研究 0Cr21Ni7Mo2Cu1 双相不锈钢的过程中所发现^[28], 是一种合金 Mo 含量相对较高的金属间相, 其化学式为 Fe2Mo。后来在 00Cr18Ni5Mo3Si2 双相不锈钢的相变研究过程中也有观察到 R 相的存在。其析出的温度范围为 550 ~ 750 °C, 在 550 °C 温度下时效处理 10 h 后的金属薄膜中能够观察到平均长 50 nm、宽 15 nm、厚 5 nm 的小片状沉淀相, 在铁素体的 $\{110\}$ α 面析出, 并且沿着 $\langle 100 \rangle \alpha$ 和 $\langle 110 \rangle \alpha$ 的方向不断增多长大, 而在 50 h 之后则呈不规则的颗粒形状, 在 650 °C 下析出量最多, 沿颗粒的厚度方向不断长大并呈粒状, 而在长度方向的增大并不明显, 并且在 750 °C 时, 其析出

量显著降低。

3.4 π 相对双相不锈钢的影响

近年来在 22Cr-8Ni-3Mo 的焊缝金属中, 当于 600 °C 下时效时, 观察到 π 相的存在^[29], 其是一种氮化物, 富含 Cr、Mo 元素, 约含 28% Fe、35% Cr, 3% Ni 以及 34% Mo, 其化学式为 Fe7Mo13N4, 并且与 R 相一样, 也是在铁素体组织中析出和产生。

碳化物析出相中主要有 M_7C_3 和 $M_{23}C_6$ 两种类型。在碳元素含量相对较高 ($\geq 0.03\%$) 的双相不锈钢中, 于 950 ~ 1050 °C 温度范围内热处理时, 沿铁素体和奥氏体的两相相界处将会析出产生 M_7C_3 型碳化物。而在低于 950 °C 的温度下热处理时, 沿两相相界处则会析出产生 $M_{23}C_6$ 型碳化物, 并且其析出速度很快, 例如 U50 钢在 800 °C 下, 其 $M_{23}C_6$ 型碳化物的析出时间不到 1 min, 即使采取快速冷却方法也很难避免这种碳化物的产生, 其先是在铁素体和奥氏体的两相相界处产生, 随后在铁素体以及奥氏体的晶界处也有析出, 但在铁素体和奥氏体的晶体内却并未出现。 $M_{23}C_6$ 晶粒在长大过程中, 将会消耗其近邻区域铁素体含量, 进而导致原来的铁素体区转变为二次奥氏体组织, 从而形成 $M_{23}C_6$ 和 γ 相的聚集区域^[29]。

3.5 氮化物对双相不锈钢的影响

氮化物析出相主要有 Cr_2N 和 CrN 两种类型, 其中 Cr_2N 是最为主要的析出形式。 Cr_2N 通常还含有 Fe 和 Mo 元素, 不过结构上属于 M_2N 型氮化物。 00Cr25Ni5Mo3N 双相不锈钢经过高温固溶并水淬之后, 在铁素体相的晶界处以及晶粒内都将会析出 Cr_2N 析出产生, 这主要是由于铁素体相中氮元素的溶解度相对较低, N 元素呈过饱和状态, 因而在快速冷却的情况下将会容易析出氮化物, 并且固溶的温度越高, 其析出量也会越多^[30]。于 700 ~ 900 °C 温度下进行等温时效处理时, 在铁素体相的晶界、铁素体-奥氏体相界以及铁素体相的晶粒内也将会析出 Cr_2N 相, 并且在晶界处析出的 Cr_2N 大多呈等轴形貌, 能够对发生迁移的铁素体-奥氏体晶界起到一定的钉扎作用, 从而使相界呈波浪形弯曲形貌。此外, Cr_2N 相的析出通常将伴随着二次奥氏体相的析出, 这主要是由于在氮化物周围形成了贫铬区, 从而促使了二次奥氏体相的产生和析出。 CrN 型氮化物的析出则是在 SAF2205 焊接接头的热影响区内被发现, 此类氮化物的析出较为少见, 一般情况下对钢材的韧性和耐腐蚀性能的影响并不显著^[31]。

表4 临界点蚀温度(CPT)

Table 4 Critical point corrosion temperature (CPT) of duplex stainless steels

双相不锈钢	CPT 温度/°C
4 404	15
2 304	18
4 436	18
2 205	50
2 507	80
254SMO	80

4 双相不锈钢的腐蚀

双相不锈钢的主要失效形式是点蚀、晶间腐蚀及缝隙腐蚀这三大类。双相不锈钢复相微观组织弱相决定了整个合金的耐蚀性,发生所谓选择性腐蚀。双相不锈钢的耐蚀性一方面取决于合金成分另一方面取决于热处理制度。常用腐蚀评价用介质:(1)点蚀评价介质:1~1.5 mol/L NaCl 溶液;(2)晶间腐蚀评价介质:2 mol/L H₂SO₄溶液;(3)碳化物和氮化物评价介质:10% 草酸(H₂C₂O₄)水溶液;(4)组织蚀刻介质:Beraha 溶液 偏重亚硫酸钾(K₂S₂O₅)。

4.1 双相不锈钢的点蚀

点蚀(孔蚀)^[32]指在腐蚀性介质中,已经进入钝化状态的金属表面形成的局部的点状或者孔状的向基体发展的一种腐蚀形态。即钝化膜局部破裂加速基体金属溶解的现象。点蚀主要发生在金属表面的活性区域,向金属基体的纵向发展深度大于横向宽度。点蚀常发生在金属钝化膜表面具有侵蚀性的阴离子(如 Cl⁻)和氧化性粒子(Fe³⁺)共存的情况下。

自临界点蚀温度(Critical Pitting Corrosion Temperature,简称 CPT)的概念提出以后,实验中通常采用 CPT 值作为评价双相不锈钢的耐点蚀性能的指标。目前,Sandvik,Outokumpu 公司等在对双相不锈钢产品介绍中通常都采用 CPT 作为评价耐点蚀性能的指标。

典型数据见表4,根据 ASTM G150-1999《电化学临界点蚀温度的标准试验方法》利用 Avesta 仪器测定典型钢在 1M NaCl 溶液中的临界点蚀温度(CPT)^[32]。双相不锈钢中耐点蚀性能主要取决于合金元素,这些合金元素主要包括 Cr、Mo、Ni、N、Mn、Cu、W、C 等。实际上,双相不锈钢最终的耐点蚀性能取决于各元素含量、元素在两相中的分配和夹杂物和析出物等因素相关联。为描述双相不锈钢中各合金元素含量与腐蚀性能之间的关系,研究者们建立了数学关系式,其中应用最普遍的是点蚀抗力当量值[PRE]。下列给出了几种常被引用的公式^[33-34]:

$$(1) PRE = Cr + 3.3Mo + 16N;$$

$$(2) PRE = Cr + 3.3Mo + 16N - Mn;$$

$$(3) PRE = Cr + 3.3Mo + 30N - Mn;$$

(4) PRE = Cr + 3.3Mo + 20C + 20N - 0.5Mn 随后又建立了引入杂质元素的关系式:

$$(5) PRE(S + P) = Cr + 3.3Mo + 30N - Mn$$

需要指出的是,公式中只考虑了 Cr、Mo、N 等合金元素作用,而没有考虑组织的不均一性和析出相的影响。然而,当对孔蚀抗力有决定性影响的 Cr、Mo、N 等合金元素,在两相间的分配并不平衡时,应分别对每一相的 PRE 值加以计算,钢的点蚀抗力取决于 PRE 值低的相^[35];在有中间相析出时,在这些元素的贫化区必然是点蚀抗力的最弱区,易优先遭到侵蚀,以各相 PRE 值的高低来衡量钢的点蚀抗力就变得极为复杂,研究表明,在有中间相出现时,通过计算各相的 PRE 值来表征钢的耐点蚀性能并不能定量分析其点蚀性。

4.2 双相不锈钢的晶间腐蚀

晶间腐蚀^[36],是指多晶金属在特定腐蚀介质和条件下沿着晶粒间界所发生的一种电化学腐蚀现象晶界区遭受优先的选择性腐蚀。正如影响双相不锈钢点蚀的因素繁多,影响双相不锈钢晶间腐蚀的因素也非常之多。目前研究的最多的几个方面,从腐蚀电化学的观点来看,晶界区是遭受优先的选择性腐蚀,人们会接受晶界区为阳极或存在阳极相的观点。微区电位的测定也证实,在发生晶间腐蚀的场合下,金属的晶界区为阳极,晶粒为阴极。晶界为阴极的情况也有。但是在探究这种晶界阳极区的来源、发展和分布时,却有不同见解,因而形成了许多不同的晶间腐蚀理论,典型的有关单相合金的晶间腐蚀的晶界吸附理论,多相合金晶间腐蚀理论、贫乏论、亚稳定相理论、应力论等等。

5 双相不锈钢的焊接

双相不锈钢焊缝金属为铸态组织,属于铁素体凝固模式,一次凝固为单相的铁素体相。高温下铁素体相的高扩散系数使得合金元素快速均匀化,可以消除凝固偏析。

双相不锈钢由于本身冶金特性的制约,在选择焊接方法时需要遵循如下原则^[37-38]:

(1) 避免使用过低或过高的焊接热输入。过低的热输入使得奥氏体相析出大量减少,甚至形成纯铁素体的组织,工艺与使用性能大幅下降。过高的热输

入会使得焊缝金属和热影响区晶粒粗大韧性下降,同时有可能导致有害二次析出相的析出。

(2)采用多层多道焊;焊后避免使用热处理。

因此需要综合考虑,一般采用足够高的热输入以保证焊缝和热影响区奥氏体的再形成,推荐采用 GTAW(钨极氩弧)焊接主要参数:焊接电流 120 A,电压 14 V,焊接速度 30 cm/min 氩气流量 15 L/min 能量上限控制 22 kJ/cm,最高层间温度控制 150 ℃。

6 结语

从双相不锈钢国内外发展情况结合析出相等分

析可以看出,双相不锈钢是一种资源节约型的高性能的不锈钢产品,它具有良好耐蚀性,高强度,耐磨性,是用于含高氯化物腐蚀工况的理想材料。为保证双相不锈钢耐蚀性提高产品质量,通过控制合金化学成分,调整点蚀当量值,保证点蚀系数。编制合理的热处理工艺,严格控制有害相析出,使两相比含量比值接近 1。随着技术的发展与进步,国产超级双相钢制造工艺也会越来越成熟,成本将越来越低,价格也会随之下调,工程应用也将会更加广泛。

参考文献

- [1] 吴 玖. 双相不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社,2000.
- [2] 孙长庆. 双相不锈钢的发展、性能与应用(二)[J]. 化工设备设计, 1998(6):48-51.
- [3] J Charles, P Chemelle, 胡锦涛, 等. 双相不锈钢的发展现状及未来市场趋势[J]. 世界钢铁, 2011, 11(6):1-22.
- [4] 吴 玖, 刘尔华. 国内外双相不锈钢材料和应用的发展[C]. 2009年第三届中国国际双相不锈钢大会论文集, 太原, 2009.
- [5] 高 娃, 罗建民, 杨建君. 双相不锈钢的研究进展及其应用[J]. 兵器材料科学与工程, 2005(3):61-64.
- [6] 王兰喜. 国产超级双相不锈钢应用浅析[J]. 石油化工设备技术, 2017, 38(2):54-58.
- [7] 仇 潞. 热输入对超低碳双相不锈钢焊缝性能的影响[J]. 焊接技术, 2018, 47(7):27-29.
- [8] 张 鹏, 陈晓秋, 尚 峰, 等. 双相不锈钢成形技术研究进展[J]. 热加工工艺, 2018, 47(15):14-17.
- [9] 曾 路, 吴 腾, 吴 润, 等. 冷轧高强双相钢中残留奥氏体的作用[J]. 金属热处理, 2018, 43(10):1-4.
- [10] 蔡 珍, 汪水泽, 徐进桥, 等. 短流程热轧双相钢的生产现状及发展趋势[J]. 轧钢, 2018, 35(2):59-64.
- [11] SA-240/SA-240M, ASME BPVC-II A 2015 Ferrous Material Specifications[M]. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 2015:373.
- [12] SA-789/SA-789M, ASME BPVC-II A 2015 Ferrous Material Specifications[M]. New York. The American Society of Mechanical Engineers. 2015:1417.
- [13] 晁代义. 核电用 2205 双相不锈钢组织与性能的研究[D]. 烟台:烟台大学(硕士学位论文), 2013:5, 10-15.
- [14] 胡育瑞. 特级双相不锈钢耐冲刷腐蚀性能的研究[D]. 福州:福州大学(硕士学位论文), 2016:6-13.
- [15] Nilsson J O. Super Duplex Stainless Steels[J]. Materials Science and Technology, 1992, 8(8):685-700.
- [16] 李 均. 新型资源节约型高 Mn-N 双相不锈钢的制备、结构及性能研究[D]. 上海:上海大学(博士学位论文), 2010:12-16.
- [17] 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(硕士学位论文), 2013:17-19.
- [18] 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.
- [19] Sieurin H, Sandstrom R. Engineering Fracture Mechanics[M], 2006, 377-390.
- [20] Wiesner C S. Proceedings of the Duplex Stainless Steel. [C] 1997-Fifth World Conference Maastricht. Netherlands, 1997. 10. 979-990.
- [21] Han Y S and Hong S H. The Effects of Thermo-mechanical Treatments on Superplasticity of Fe-24Cr-7Ni-3Mo-0. 14N Duplex Stainless Steel [J]. Scripta Materialia, 1997, 36:557-63.
- [22] Sagradi M, Pulino-Sagradi D and Medrano R E. The Effect of the Microstructure on the Superplasticity of a Duplex Stainless Steel[J]. Acta Materialia, 1998, 46:3857-3862.
- [23] Lu-X C, Li S and Jiang X. Effects of σ Phase in Stainless Steels on Corrosive Wear Behavior in Sulfuric acid [J]. Wear. 2001, 251:1234-8.
- [24] Escriba D M, Materna-Morris E, Plaut R L. Chi-phases Precipitation in a Duplex Stainless Steel, Materials Characterization [J]. 2009, 60:1214-1219.
- [25] Joanna Michalska, Maria Sozariska. Qualitative and Quantitative Analysis of σ and χ Phases in 2205 Duplex Stainless Steel[J]. Materials Characterization, 2006, 56:355-362.
- [26] Dominguez-Aguilar M A, Newman R C. Detection of Deleterious Phases in Duplex Stainless Steel by Weak Galvanostatic Polarization in Alkaline Solution[J]. Corrosion Science, 2006, 48:2560-2576.
- [27] Akisanya A R, Obi U and Neill C. Renton, Effect of Ageing on Phase Evolution and Mechanical Properties of a High Tungsten Super-duplex Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering. A 2012, 535:281-289.
- [28] Hochmann J A, Desestret P and Jolly, et al. Properties of Ductile Ferritic Stainless Steels with high Chromium Content and Duplex Stainless Steel[J]. Metal Corrosion Industries. 1974, 49(591):390-414.
- [29] 陆卫东, 乐 平, 刘雪燕, 等. 00Cr22Ni5Mo3N 双相不锈钢的组织分析[J]. 热处理, 2008(1):37-46.
- [30] Kuroda T, Matsuda F. Role of Secondary Austenite on Corrosion and Stress Corrosion Cracking of Sensitized Duplex Stainless Steel Weldments[J]. Transactions of JWRI, 1994, 23(2):205-211.
- [31] Hertzman S, Roberts W, Lindenmo M. Micro Structure and Properties of Nitrogen Alloyed Duplex Stainless Steel Weld Metal[J]. Duplex Stainless Steels. The Hague. Netherlands, 1986:257-267.
- [32] 张丽华. 经济型双相不锈钢 2101 的腐蚀行为研究[D]. 上海:复旦大学(博士学位论文), 2010.
- [33] Newman R C, Shahrabi T. The Effect of Alloyed Nitrogen or Dissolved Nitrate ions on the Anodic Behaviour of Austenitic Stainless Steel in Hydroelectric Acid [J]. Corrosion Science, 1987, 27(8):827-838.
- [34] Nilsson J O, Kangas P. Mechanical Properties. Micro Structural Stability and Kinetics of (α)-phase Formation in 29Cr-6Ni-2Mo-0. 38N Super-duplex Stainless Steel [J]. Metallurgical Materials-transactions A, 2000, 31A(1):35-45.
- [35] Bhattacharya A, Singh P M. Role of Micro-structure on the Corrosion Susceptibility of UNS S32101 Duplex Stainless Steel [J]. Corrosion, 2008, 64(6):532-540.
- [36] 刘秀晨, 安成强. 金属腐蚀学[M]. 北京:国防工业出版社, 2002.
- [37] 谭 华. 双相不锈钢焊缝组织演变与腐蚀行为研究[D]. 上海:复旦大学(博士学位论文), 2012.
- [38] Lopes B L S. Influence of MIG/MAG Welding Process on Mechanical and Pitting Corrosion Behaviors on the Super-Duplex Stainless Steel SAF 2507 Welded Joints [J]. Materials Sciences and Applications. 2018, 9, 228-245.

于海成(1980-)男,硕士,(2010年佳木斯大学),副院长,2002年中山大学毕业,金属材料开发。
E-mail:13889401187@163.com

收稿日期:2018-12-16