

## 超级双相不锈钢 S32760 凝固过程 Thermo-Calc 热力学软件的应用

王哨兵 周 珠 孙文强 陈登武 李光恒 曹 萍

(浙江久立特材科技股份有限公司, 湖州 313000)

**摘 要** 利用 Thermo-Calc 热力学计算软件得到 S32760 (022Cr25Ni7Mo3WCuN) 超级双相不锈钢凝固过程中的相图, 确定了 S32760 双相钢是 FA (铁素体-奥氏体) 凝固模式, 通过改变奥氏体和铁素体的形成元素的含量, 确定在不同的化学成分下的热加工性能、Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相析出温度, 得到 S32760 双相钢热加工温度区间随着奥氏体形成元素 C、N、Ni、Mn 含量的增加而变大, 随着铁素体形成元素 Si、Cr、Mo 含量的增加而减小, 而 W 对热加工性能没有影响。根据热力学计算, 确定了最优的化学成分 (/% : 0.022C, 0.30Si, 0.80Mn, 25.60Cr, 6.20Ni, 0.54Cu, 3.50Mo, 0.54W, 0.27N), S32760 双相钢最佳热塑性温度为 1 195 °C, Cr<sub>2</sub>N 相的析出温度为 1 050 °C, σ 相析出温度为 1 020 °C, 热加工区间为 145 °C, 并且通过了后续的现场实践验证。

**关键词** Thermo-Calc 热力学计算 S32760 超级双相钢 化学成分 40% 奥氏体 Cr<sub>2</sub>N σ 相

### Application of Thermo-Calc Software during Solidification Process of Super Duplex Stainless Steel S32760

Wang Shaobing, Zhou Zhu, Sun Wenqiang, Chen Dengwu, Li Guangheng and Cao Ping  
(Zhejiang Jiuli Hi-Tech Metals Co Ltd, Huzhou 313000)

**Abstract** The phase diagram of S32760 (022Cr25Ni7Mo3WCuN) super duplex stainless steel during solidification process is determined by Thermo-Calc thermodynamic calculation software, and the solidification mode of S32760 duplex steel is FA (Ferrite-Austenite). By changing the content of austenite and ferrite forming elements and the different chemical compositions to determine the hot working properties, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperatures, the hot working temperature range of S32760 is enlarged with increasing the content of austenite forming elements C, N, Ni and Mn, and reduced with increasing the content of ferrite forming elements Si, Cr and Mo, however W has no effect on hot working performance. According to the thermodynamic calculation, the optimal chemical composition (/% : 0.022C, 0.30Si, 0.80Mn, 25.60Cr, 6.20Ni, 0.54Cu, 3.50Mo, 0.54W, 0.27N) is determined. The optimal thermoplastic temperature of duplex steel S32760 is 1 195 °C, the precipitation temperature of Cr<sub>2</sub>N phase is 1 050 °C and the precipitation temperature of σ phase is 1 020 °C, and the hot working range is 145 °C, which has been verified by subsequent production practice.

**Material Index** Thermo-Calc Thermodynamic Calculations, S32760 Super Duplex Stainless Steel, Chemical Composition, 40% Austenite, Cr<sub>2</sub>N, σ Phase

S32760 (022Cr25Ni7Mo3WCuN) 超级双相钢具有高强度、良好的成形性以及优异的耐腐蚀性能, 目前广泛应用在石油、化工及海水环境等领域。由于 S32760 超级双相钢合金化程度高, 基体组织为铁素体 + 奥氏体, 铁素体和奥氏体晶体结构的不同使得热加工难度加大, 轧制时极易出现开裂的现象, 因此合理研究双相钢中的元素配比具有重要的作用。利用 Thermo-Calc 热力学软件计算 S32760 双相钢凝固过程中的各相析出情况, 并且通过改变主要的合金元素含量, 来找出各项元素对双相钢热加工温度区间的规律<sup>[1-4]</sup>。

#### 1 性质图分析

利用 Thermo-Calc 热力学计算软件对 S32760 双相钢凝固过程进行理论计算, S32760 超级双相不锈钢的化学成分如表 1 所示, 其目标成分下的性质图

见图 1 所示。S32760 双相不锈钢在冷却过程中的析出相是由铬镍的百分含量所决定的, 在 1 457 °C 液相中开始析出铁素体相, 随着温度降低, 液相完全消失, 此时基体为完全铁素体相, 当温度降至 1 363 °C 时, 奥氏体相在铁素体相中析出, 并随着温度的降低奥氏体比例增加, 在 1 100 °C 时, 二者比例各占 50%。其中 σ 相析出温度为 1 020 °C, Cr<sub>2</sub>N 相的析出温度为 1 049 °C, 并随温度的降低其含量逐渐增加。

表 1 S32760 超级双相不锈钢的目标成分 / %

Table 1 Target composition of S32760 super duplex stainless steel / %

项目	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	N	W
标准	≤ 0.030	≤ 0.80	≤ 1.00	24.00 ~ 26.00	6.00 ~ 8.00	0.50 ~ 1.00	3.00 ~ 4.00	0.20 ~ 0.30	0.50 ~ 1.00
目标值	0.020	0.30	0.80	25.60	6.20	0.54	3.50	0.27	0.54

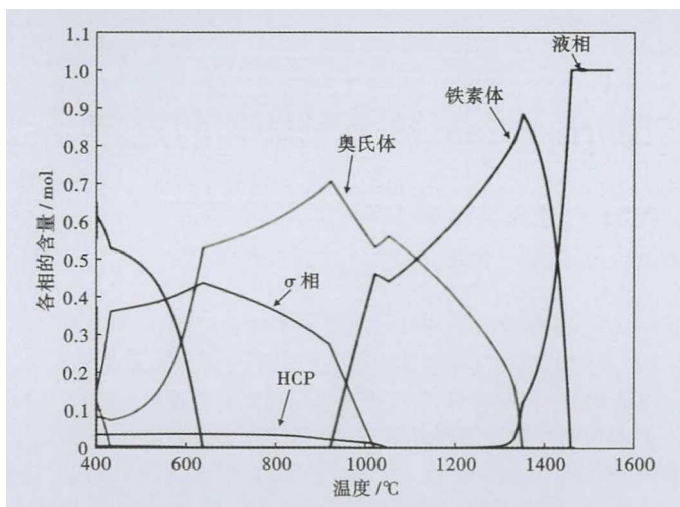


图 1 S32760 双相不锈钢的相图

Fig. 1 Phase diagram of S32760 duplex stainless steel

根据 S32760 双相钢的化学成分,借用德龙图可以确定 S32760 双相钢中的  $Cr_{eq}/Ni_{eq}$  在 2.0 ~ 3.0, 其中  $Cr_{eq} = 1.5Si + 0.5Nb + Mo + Cr$ ,  $Ni_{eq} = 30(C + N) + 0.5Mn + Ni$ , 因此确定了 S32760 双相钢的凝固模式是 FA 凝固模式, 即 S32760 钢种在凝固的过程中, 先有液相中析出铁素体, 之后奥氏体从铁素体中通过固态相变析出, 该过程验证了 Thermo-Calc 软件的应用准确性。

## 2 析出相分析

S32760 双相钢在 600 ~ 1000 °C 的高温时, 一系列相变过程将会析出各种析出物, 其中被认为危害双相不锈钢性能有  $\sigma$  相和  $Cr_2N$  相。 $\sigma$  相被认为是 S32760 双相钢中最有害的相,  $\sigma$  相主要成分为铬和钼, 具有硬度高、脆性强。在 Fe-Cr 二元合金中当温度低于 820 °C 时,  $\sigma$  相才会以较慢的速度析出, 这个过程一般需几个小时。但是, 由于 Ni 和 Mo 的添加, 特别是钼, 能显著促进  $\sigma$  相的析出, 并且不仅使  $\sigma$  相起始析出温度上升到 950 °C, 而且还加速了析出速度。因此, 为了避免  $\sigma$  相的析出, 就要求冷却速度较快, 迅速穿过 900 °C 的  $\sigma$  相鼻尖区。 $Cr_2N$  相是一种 HCP 相,  $Cr_2N$  相在铁素体晶界产生并向铁素体内部生长, 随时效时间的延长,  $Cr_2N$  相长大变多呈网格状分布, 其周围产生贫铬的二次奥氏体, 冲击韧性严重下降, 并且随着  $Cr_2N$  相的析出耐腐蚀性能急剧下降。

如何有效的控制  $\sigma$  相和  $Cr_2N$  相的析出, 是解决 S32760 双相钢热加工性的主要问题之一, 为了探究化学元素对  $\sigma$  相和  $Cr_2N$  相的影响, 因此做系统的分析。

## 3 化学元素对热加工性和各相的影响

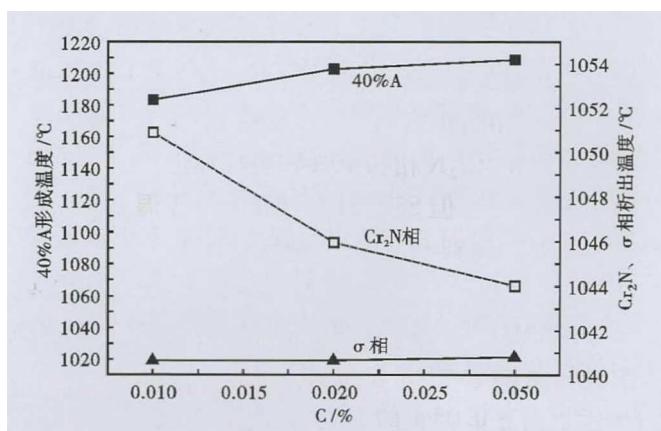
S32760 双相不锈钢中主要的基体组织是铁素体和奥氏体, 利用 Thermo-Calc 软件进行模拟计算, 通过改变 C、Si、Mn、Cr、Ni、Cu、Mo、N、W 等元素的含量, 分析不同元素变化情况下的  $\sigma$  相、 $Cr_2N$  相和最佳热塑性区间 (40% A- $Cr_2N$ ) 的变化规律, 得到影响 S32760 双相钢热加工温度区间的规律<sup>[5-7]</sup>。

### 3.1 奥氏体形成元素

S32760 双相钢中奥氏体的形成元素主要是 C、Ni、Mn、N, 调整奥氏体形成元素的含量, 计算出在该含量下的主要析出相的温度和最佳热加工温度。

(1) C。C 是奥氏体形成的重要元素, S32760 超级双相钢在使用环境超过 300 °C 的情况下长期时效容易形成  $M_{23}C_6$  型碳化物, 造成材料的腐蚀性能下降。如图 2 中所示, 随着 C 元素含量从 0.01% 增加到 0.03%, 其他合金成分按照表 1 中的目标成分保持不变, S32760 双相钢中的  $\sigma$  相析出温度基本上都保证在 1020 °C, 析出温度基本上没有变化;  $Cr_2N$  相的析出温度有轻微的下降趋势, 主要是 Cr 元素与 C 元素形成  $M_{23}C_6$  化合物, Cr 元素的迁移作用; C 元素的增加造成了 40% A 奥氏体形成温度增加从 1184 °C 增加到 1210 °C, 有效的扩大 S32760 双相钢的热加工温度区间。

(2) Ni。Ni 作为一种强烈的奥氏体稳定元素, 在双相钢中具有延迟有害金属间相的形成。如果镍含量高于最佳值, 易造成奥氏体含量高于 50%, 有促进  $\sigma$  相脆性作用的钼和铬等元素会富集于铁素体相中; 相反地镍含量低于最佳值, 这也会造成相对较高的铁素体含量而造成韧性的降低。如图 3 所

图 2 C 对 S32760 钢最佳热加工温度、 $Cr_2N$  和  $\sigma$  相析出温度的影响Fig. 2 Effect of C on optimum hot working temperature,  $Cr_2N$  and  $\sigma$  phase precipitation temperature of steel S32760

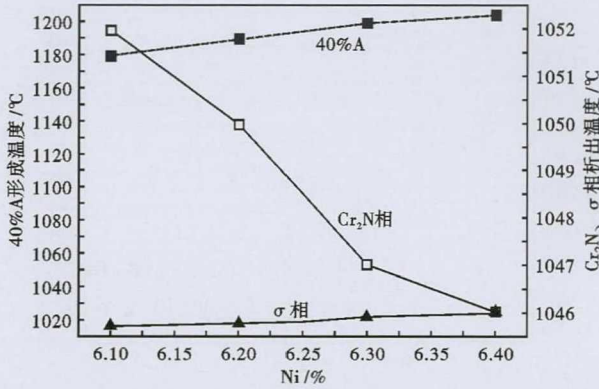


图3 Ni对S32760钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N和σ相析出温度的影响

Fig.3 Effect of Ni on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

示,随着Ni元素含量从6.1%增加到6.4%,其他合金成分按照表1中的目标成分保持不变,σ相的析出温度从1016℃增加到1024℃,增加较为缓慢;Cr<sub>2</sub>N相的析出温度有轻微的下趋势,从最高的析出温度1052℃降低到1046℃;Ni元素的增加造成了40%A奥氏体形成温度增加,从最低的1180℃提高到1205℃,S32760双相钢的热加工温度区间从128℃提高到159℃,热塑性温度区间变宽有利于提高热加工性能。

(3)N。N也是另一种奥氏体稳定元素,其促进奥氏体形成的作用是镍的30倍。氮可以显著地提高耐点蚀和耐裂纹腐蚀能力,奥氏体相中大量溶解氮元素由于间隙原子的强化作用使其强度提高,但这也可能会降低合金的拉伸率。一般地,双相钢的理想相平衡是通过添加N元素并调整Ni含量而达成。值得注意的是N元素含量过高,容易造成铸锭中的气泡含量增加,造成热加工过程中出现开裂的现象。如图4所示,随着N元素含量从0.25%增加到0.28%,其他合金成分按照表1中的目标成分保持不变,σ相的析出温度都在1020℃,析出温度没有发生变化;Cr<sub>2</sub>N相和40%A奥氏体形成温度都有着增加的趋势,但S32760双相钢热加工温度区间仅从138℃提高到155℃,热塑性效果较Ni元素有所降低。

(4)Mn。Mn元素可用来调整微观结构从而影响材料耐腐蚀能力和拉伸性能,Mn含量每上升2%,伴随有0.05%的N含量的提升,Mn也可提高N的溶解度。如图5所示,随着Mn元素含量从0.60%增加到0.90%,其他合金成分按照表1中的目标成分保持不变,σ相和Cr<sub>2</sub>N的析出温度基本上

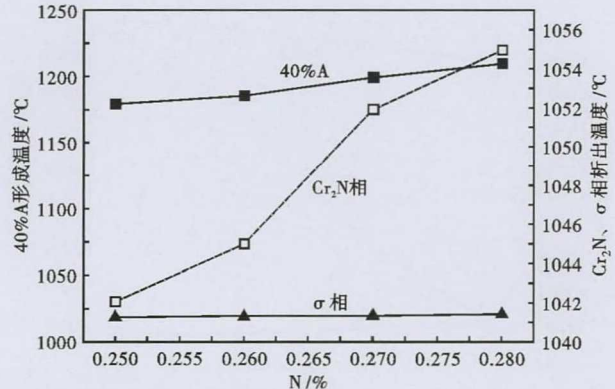


图4 N对S32760钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N和σ相析出温度的影响

Fig.4 Effect of N on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

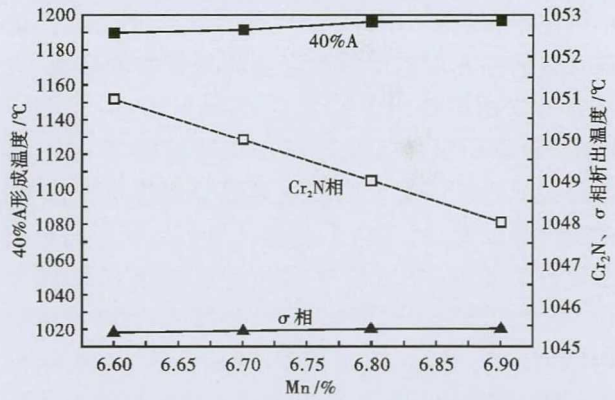


图5 Mn对S32760钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N和σ相析出温度的影响

Fig.5 Effect of Mn on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

都保证在一个稳定值,只是有着轻微的变化;Mn元素的增加只是造成了40%A奥氏体形成温度增加了7℃,从热加工温度区间从也只提高了10℃,对热塑性温度区间的影响效果较小。

(5)Cu。Cu是奥氏体的形成元素,如图6所示,随着Cu元素含量从0.44%增加到0.74%,其他合金成分按照表1中的目标成分保持不变,σ相温度有着轻微的下,Cr<sub>2</sub>N的析出温度从1031℃增加到1067℃;而40%A奥氏体形成温度从1181℃增加到1205℃,热加工温度区间反而降低了12℃,对热塑性温度区间的影响较大,降低了热塑性。

### 3.2 铁素体形成元素

S32760双相不锈钢中基体组织铁素体的形成元素主要有Si、Cr、Mo、W等。

(1)Cr。Cr作为不锈钢中关键性合金元素在影响材料抗腐蚀性能上起着重要作用,一般来说,对于

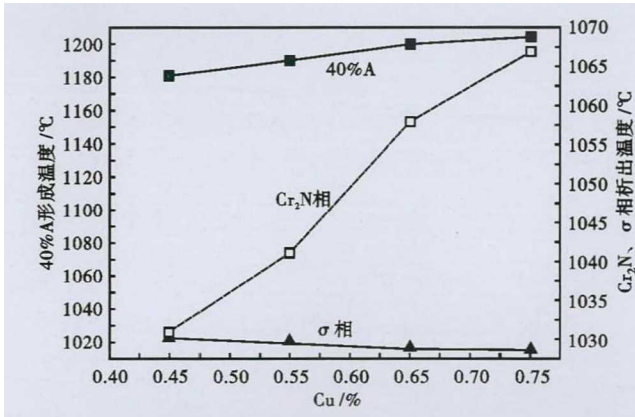


图 6 Cu 对 S32760 钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相析出温度的影响

Fig. 6 Effect of Cu on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

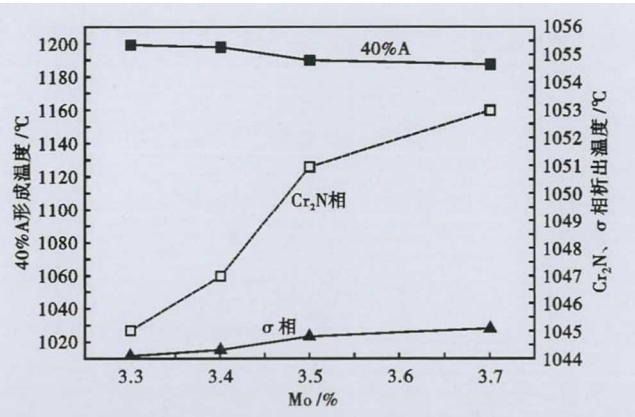


图 8 Mo 对 S32760 钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相析出温度的影响

Fig. 8 Effect of Mo on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

不锈钢耐腐蚀能力随着 Cr 含量的增加而提高,然而高含量的铬元素也可诱发金属间化合物的形成,大部分的双相不锈钢中铬含量要高于 20%。如图 7 所示,随着 Cr 元素含量从 25.4% 增加到 25.7%,其他合金成分按照表 1 中的目标成分保持不变,σ 相的析出温度保持 1 020 °C 稳定不变;Cr<sub>2</sub>N 相的析出温度有轻微的增加趋势;Cr 元素的增加造成了 40% A 奥氏体形成温度降低,从最高的 1 200 °C 降低到 1 187 °C,热加工温度区间从 153 °C 降低到 136 °C,热塑性温度区间变窄对热加工性能有着不利的影响。

(2) Mo。Mo 对双相不锈钢的耐腐蚀性能有着提高的作用,钼同铬一样也会促进一些金属间化合物形成 σ 相,增加了 σ 相脆性的发生可能性。因此钼含量一般低于 4%。如图 8 所示,随着 Mo 元素含量从 3.3% 增加 3.7%,其他合金成分按照表 1 中的

目标成分保持不变,σ 相的析出温度从 1 012 °C 增加到 1 028 °C;Cr<sub>2</sub>N 相的析出温度有着轻微的上升趋势,从析出温度 1 045 °C 上升到 1 053 °C;Cr 元素的增加造成了 40% A 奥氏体形成温度降低,从最高的 1 200 °C 降低到 1 188 °C,S32760 双相钢的热加工温度区间也从 155 °C 降低到 135 °C,热塑性温度区间降低较明显。

(3) Si。Si 在 S32760 双相钢中是铁素体的形成元素。如图 9 所示,随着 Si 元素含量从 0.20% 增加到 0.50%,其他合金成分按照表 1 中的目标成分保持不变,σ 相的析出温度从 1 035 °C 降低到 1 003 °C,降温范围达到了 32 °C,下降较为迅速;Cr<sub>2</sub>N 相的析出温度增加的较为明显,从最低的析出温度 1 018 °C 上升到 1 074 °C,Cr<sub>2</sub>N 相的上升温度达到了 56 °C;40% A 奥氏体形成温度从最高的 1 200 °C 降低到 1 188 °C,S32760 双相钢的热加工温度区间从 182 °C

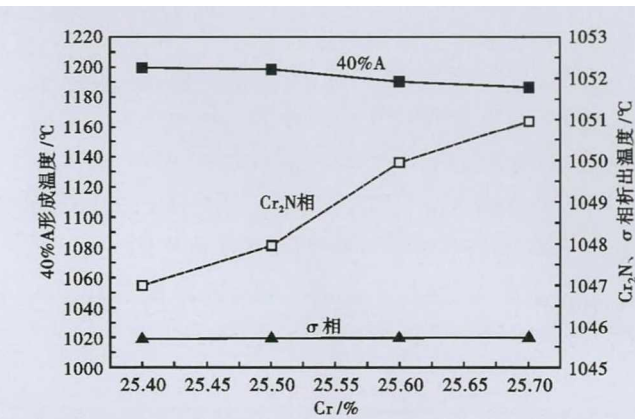


图 7 Cr 对 S32760 钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相析出温度的影响

Fig. 7 Effect of Cr on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

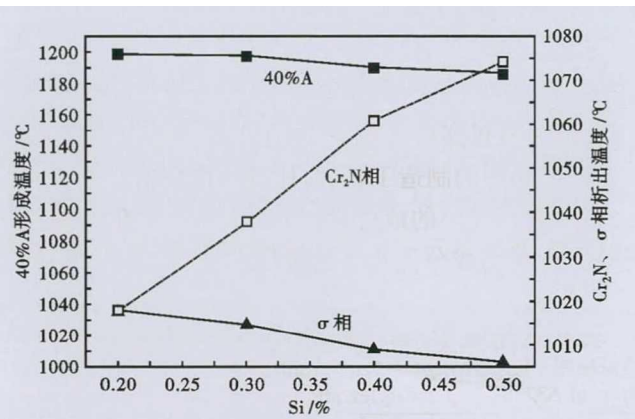


图 9 Si 对 S32760 钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N 和 σ 相析出温度的影响

Fig. 9 Effect of Si on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

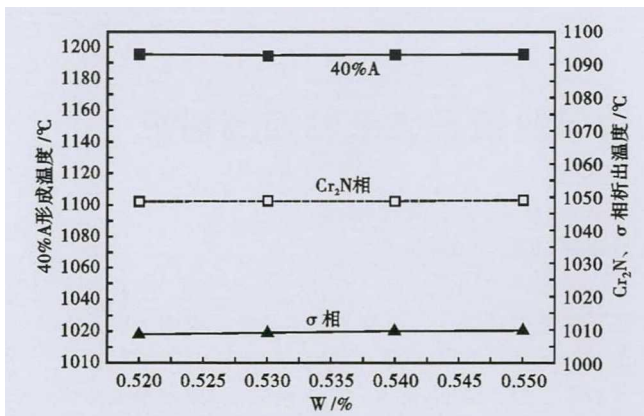


图10 W对S32760钢的最佳热加工温度、Cr<sub>2</sub>N和σ相析出温度的影响

Fig. 10 Effect of W on optimum hot working temperature, Cr<sub>2</sub>N and σ phase precipitation temperature of steel S32760

降低到 114 °C,热塑性温度区间变的极窄。

(4)W。从图10中可以看出,随着W元素含量从0.52%增加到0.55%,其他合金成分按照表1中的目标成分保持不变,σ相、Cr<sub>2</sub>N相和40%A奥氏体形成温度都保持不变,对产品的热加工性能没有影响,其主要的作用是抗点腐蚀性能的提高。

#### 4 现场实践验证

双相钢中,在高温下奥氏体相硬度较高,铁素体相硬度较低,在热加工变形时,两相组织的软化机制也不同。铁素体的软化机制是动态回复,即使在较低的应变下,也可以发生铁素体的动态回复,奥氏体的主要软化机制是动态再结晶,而动态再结晶只能在高应变时发生。因此在热加工过程中奥氏体和铁素体中应力与应变分布的不均衡,导致裂纹容易在晶界上形成和扩展,这是双相不锈钢热塑性差的根本原因。

借用 Thermo-Calc 热力学软件系统论述了化学元素对热加工性、Cr<sub>2</sub>N析出相和σ相的影响,在不考虑其他外在因素的影响之下确定了最优的化学成分配比。通过实验不同化学成分的A炉号和B炉号,采用相同的制造工艺,对比其一次合格率情况。

根据表2中的成分,炉号A为成分优化前的数值,炉号B为成分优化后的数值,借用热力学软件,

表2 A,B实验炉号S32760超级双相不锈钢成分/%  
Table 2 Experimental heat number of A and B composition of S32760 super duplex stainless steel / %

炉号	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	N	W
A	0.019	0.32	0.78	25.37	6.19	0.54	3.35	0.269	0.54
B	0.022	0.31	0.81	25.58	6.21	0.55	3.52	0.276	0.53

计算得到A炉号的最佳热塑性区间温度为102 °C, B炉号的最佳热塑性区间温度为138 °C,热加工区间有着明显的增大,生产过程中温度控制有着更宽的范围,便于生产过程的控制。并且A炉号的一次合格率为85.27%,B炉号的一次合格率为86.32%。一次合格率提升达到1.0%,后续的生产实践中采用了B炉号的成分。

#### 5 结论

(1)最佳热塑性点(40%A)随奥氏体形成元素C、N、Ni、Mn、Cu含量的增加而提高,随铁素体形成元素Si、Cr、Mo含量的增加而降低。

(2)Cr<sub>2</sub>N的析出温度随Si、Mo、N、Cr、Cu含量的增加而提高,随C、Ni、Mn含量的增加而降低,其中Si的影响较为显著。

(3)C、Si、Mn、Cr、Ni、Mo、N、Cu的成分微调对S32760的热加工温度区间产生一定程度的影响,W的成分微调对S32760双相钢的热加工温度区间几乎没有影响。对合金元素按影响程度大小进行排序:Si > C > Ni > Mo > N > Cu > Cr > Mn。S32760双相钢热加工温度区间随元素C、N、Ni、Mn含量的增加而变大,但是随着Cu元素的增加而减小;随铁素体形成元素Si、Cr、Mo含量的增加而减小。

(4)优化后的S32760双相钢,热加工区间温度比优化前有着明显的增大,并且通过现场验证,一次合格率提升达到1.0%。

#### 参考文献

- [1] 张豪,董飞,陈继志. 双相不锈钢研究进展[J]. 材料开发与应用,2008,23(2):57-59.
- [2] 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.
- [3] 吴玖. 双相不锈钢[M]. 北京:冶金工业出版社,1999.
- [4] 彭飞,陈根保,吴明华,等. S32760超级双相不锈钢棒材的生产实践[J]. 上海金属,2016(1):11-14.
- [5] 王哨兵,杨俊杰,钟尧舜,等. Thermo-Calc热力学计算在S32750双相不锈钢生产中的应用[J]. 浙江冶金,2019(4):54-56.
- [6] 王哨兵,钟尧舜,杨俊杰,等. S32750双相不锈钢热轧工艺优化模拟实验分析[J]. 浙江冶金,2019(2):20-25.
- [7] 王哨兵,钟尧舜. S32205双相不锈钢线材的开发[J]. 金属世界,2018(6):74-77.

王哨兵(1989-),男,硕士(2015年内蒙古工业大学),工程师,2013年安徽工业大学(本科)毕业,不锈钢及镍基合金研发。E-mail:shaobingW@126.com

收稿日期:2019-12-19