

## 固溶处理对铸态 2101 双相钢腐蚀性能的影响

李欣, 吴华杰, 刘颖辉, 刘维

(北京科技大学钢铁共性技术协同创新中心, 北京 100083)

**摘要:** 通过电化腐蚀学实验研究了 900 ~ 1 190 °C 固溶处理对铸态 2101 双相钢( /% : 0.02C, 0.69Si, 5.00Mn, 0.001 5S, 0.022P, 21.42Cr, 1.66Ni, 0.31Mo, 0.48Cu, 0.25N) 腐蚀性能的影响。EIS 阻抗谱图、等效电路极化电阻值和 Tafel 曲线均表明, 同一固溶温度下, 固溶时间越长钢的耐蚀性越好。通过组织形貌电镜图及测定组织中  $\gamma$  相面积比和晶粒度得到, 固溶处理 30 min 和 2 h 后  $\gamma$  相面积比和单位面积  $\gamma$  晶粒个数随着固溶温度的增加都呈先升高后降低的趋势, 在 970 °C 时组织最为细密, 固溶 2 h 后组织比固溶 30 min 的更为细密。组织致密度高, 析出氮化物少, 则 2101 双相不锈钢的耐蚀性好, 该钢最佳固溶工艺为 970 °C 和 2 h。

**关键词:** 2101 双相不锈钢; 固溶处理; 组织; 电化学腐蚀

## Effect of Solid Solution Treatment on Corrosion Performance of As-cast 2101 Duplex Steel

Li Xin, Wu Huajie, Liu Yinghui, Liu Wei

(Collaborative Innovation Center of Steel Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083)

**Abstract:** The effect of solid solution treatment at 900 ~ 1 190 °C on the corrosion performance of as-cast 2101 duplex steel ( /% : 0.02C, 0.69Si, 5.00Mn, 0.001 5S, 0.022P, 21.42Cr, 1.66Ni, 0.31Mo, 0.48Cu, 0.25N) has been investigated by electrochemical corrosion experiments. EIS impedance spectra, equivalent circuit polarization resistance values, and Tafel curves show that at the same solid solution temperature, the longer the solid solution time, the better the corrosion resistance of steel. From the electron micrographs of structure morphology and the determination of the  $\gamma$ -phase area ratio and grain size in the steel, it is obtained that the  $\gamma$ -phase area ratio and the number of  $\gamma$  grains per unit area increase early and then decrease with increasing solid solution temperature for 30 min and 2 h, and the structure is the densest at 970 °C, and the structure is denser after 2 h of solid solution than that after 30 min of solid solution. 2101 duplex stainless steel corrosion resistance is better as higher dense of structure and less precipitated nitrides. The optimum solid-solution of the steel is at 970 °C for 2 h.

**Material Index:** 2101 Duplex Stainless Steel; Solution Treatment; Microstructure; Electrochemical Corrosion

在低浓度氯化物环境、海洋环境、石油化工等环境中<sup>[1-2]</sup>, 传统的奥氏体不锈钢和铁素体不锈钢有腐蚀开裂发生, 导致材料失效, 难以满足生产需要。双相不锈钢是一种含有铁素体和奥氏体相的不锈钢, 两相的比例约为 1:1<sup>[3-4]</sup>。因此, 它兼有铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的许多优点, 具有良好的加工性能<sup>[5]</sup>, 适当的热处理可使强度提高<sup>[6]</sup>。2101 双相不锈钢是一种典型的经济型双相不锈钢, 许多科研人员对其进行了研究<sup>[7-10]</sup>。通过提高廉价 N、Mn 的含量, 用来替代一部分价格昂贵的 Ni、Mo 元素<sup>[11]</sup>, 可以大幅降低生产成本, 具有经济效益大、应用范围广, 发展前景良好。

热处理是决定 2101 钢使用性能的关键步骤, 不同的固溶处理方法对其两相比以及耐蚀性有很大影响<sup>[12]</sup>, 特别是双相不锈钢的应力腐蚀性能。刘维霞<sup>[13]</sup>等发现 2101 双相钢在 1 000 ~ 1 200 °C 下固溶, 随着固溶温度的提高,  $\alpha$  相含量增加,  $\text{Cl}^-$  作用下  $\alpha$  相最先被腐蚀出来。固溶温度对  $\alpha$  相中未溶解的  $\gamma$  相的大小具有显著影响, 同时  $\alpha$ 、 $\gamma$  相界面对其耐蚀性影响也较大。汤瑞瑞<sup>[14]</sup>等发现当 2101 双相钢固溶处理温度在 950 ~ 1 100 °C 时, 无明显的析出相, 经 1 050 °C 固溶处理 30 min 后综合性能较好。李学峰<sup>[15]</sup>等将 00Cr21Mn5Ni1N 钢固溶处理后, 用化学浸泡法得到在 1 000 ~ 1 100 °C 的点腐蚀率为

基金项目: 中央高校基本科研业务费 (FRF-GF-20-26B) 资助

作者简介: 李欣 (1996 -), 女, 硕士生; E-mail: wojswoyh@163.com; 收稿日期: 2022-05-06

通讯作者: 吴华杰 (1978 -), 男, 副教授; E-mail: whjyech@163.com

8.21 g/(m<sup>2</sup>·h), 明显优于 2205 不锈钢。以上这些研究得出的最佳固溶温度有所差异, 其原因是采用了不同的生产工艺, 固溶温度的研究受到不同工艺条件的影响。本文针对钢厂生产的 2101 双相钢, 研究了固溶温度及时间对 2101 经济型双相不锈钢组织、耐腐蚀性能的影响。

### 1 实验材料和方法

实验选取钢厂采用“30 t EAF + AOD + 1 t 模铸”生产工艺生产双相不锈钢 2101 铸锭。铸锭的实际化学成分见表 1。

从断面尺寸为 250 mm × 250 mm 的铸锭中心处

表 1 2101 双相不锈钢标准及实际化学成分/%  
Table 1 2101 duplex stainless steel standard and actual chemical composition /%

成分	Cr	Ni	Si	Mn	N	C	Mo	Cu	S	P
实测成分	21.42	1.66	0.69	5.00	0.25	0.02	0.31	0.48	0.0015	0.022
标准成分	21.00 ~ 22.00	1.35 ~ 1.70	≤1.00	4.00 ~ 6.00	0.20 ~ 0.25	≤0.04	0.10 ~ 0.80	0.10 ~ 0.80	≤0.030 0	≤0.040

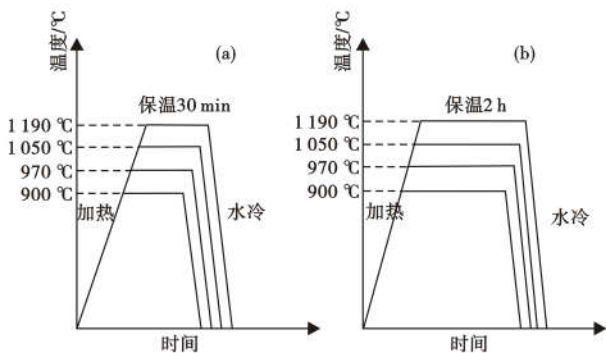


图 1 2101 钢固溶处理(a) 30 min; (b) 2 h 工艺曲线示意图  
Fig.1 Schematic diagram of solid solution treatment process of 2101 steel: solid solution treatment for 30 min (a); for 2 h (b)

切取 9 块 10 mm × 10 mm × 10 mm 的试样, 其中 1 块用于铸态组织观察, 其余 8 块在 150 kg 的 SX-G80123 节能箱式电炉中固溶处理(外形尺寸为 800 mm × 680 mm × 1 045 mm, 炉膛有效尺寸为 500 mm × 400 mm × 420 mm, 最高工作温度为 1 200 °C (<3 h), 恒温精度为 ±1 °C)。固溶温度分别为 900、970、1 050、1 190 °C, 固溶时间为 30 min 和 2 h。固溶处理工艺曲线示意图如图 1 所示。

使用 CHI760E 电化学工作站(标准三电极体系, 其中铂电极是辅助电极, 饱和甘汞电极作为参比

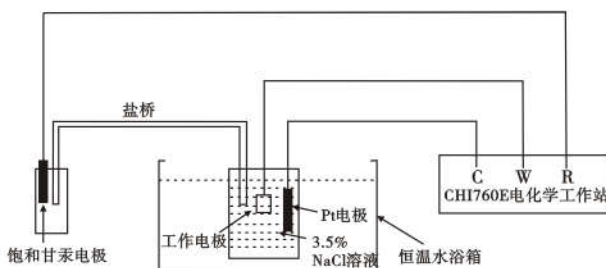


图 2 2101 钢电化学测试装置示意图

Fig.2 Schematic diagram of electrochemical testing device for 2101 steel

电极, 封装试样作为工作电极)按照 GB/T 17899-1999 标准<sup>[16]</sup>进行电化学腐蚀性能实验。装置示意图如图 2 所示。采用腐蚀溶液(0.25 g 偏重亚硫酸钾 + 10 ml 浓盐酸 + 40 ml 水混匀)对试样表面进行金相腐蚀, 用蔡司 EVO18 扫描电镜 + EDS 观察组织形貌及能谱分析。利用 Image-Pro-Plus 图像分析软件测定 γ 相像素大小得到 γ 相的面积比以及 γ 晶粒的个数。采用 Thermo-Calc 热力学计算软件计算该成分下的平衡相图, 分析其析出相。

### 2 实验结果与讨论

#### 2.1 固溶处理对电化学腐蚀性能的影响

电化学实验得到的奈奎斯特图如图 3 所示。图 3 中显示, 电容圆弧的半径随固溶温度和时间而变化, 半圆弧半径越大, 耐腐蚀性越强。在图 3(a)中, 在 970 °C 下观察到最大的阻抗值, 显示出具有优异耐腐蚀性的氧化膜稳定性。耐腐蚀性从强到弱对应的固溶温度顺序依次为 970、1 050、900、1 190 °C。说明在温度达到 970 °C 后, 随着温度进一步升高会导致氧化铬薄膜的稳定性变弱。这是因为, 970 ~ 1 190 °C, 随着温度升高, 奥氏体含量下降, 铁素体含量升高, 奥氏体抗氯化物腐蚀性能差, 奥氏体晶粒度下降, 组织粗化, 耐腐蚀性降低; 而 900 和 1 050 °C 时的奥氏体含量相近, 但因为 900 °C 时两相晶界处存在氮化铬二次相, 降低了双相不锈钢的耐腐蚀性。图 3(b)中固溶 2h 的奈奎斯特图给出同样的趋势, 但同一温度下的曲线, 随着温度的升高, 半圆弧半径增大, 说明耐腐蚀性能随固溶时间增长而增强。这是因为同一固溶温度下, 随着固溶时间的增长, 组织中铁素体相增多, 奥氏体晶粒度增加, 组织细化, 提高了材料的耐腐蚀性能。

钢样在不同固溶处理后的阳极极化曲线如图 4 所示。在钝化区间之后的腐蚀过程中, 同一电流下,

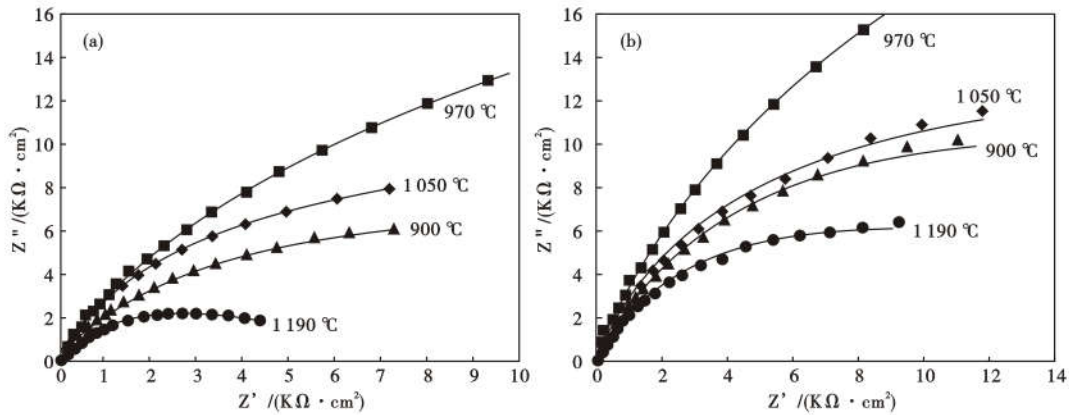


图 3 2101 钢 970 ~ 1 190 °C 固溶处理 (a) 30 min; (b) 2 h 后获得的阻抗谱  
 Fig. 3 Impedance spectra obtained after solid solution treatment at 970 ~ 1 190 °C for (a) 30 min; (b) 2 h of 2101 steel

点蚀电压越高,表明耐点蚀性越好。由图 4(a)可知,耐蚀性从高到低对应的固溶温度依次是:970、1 050、900、1 190 °C。由于奥氏体相含量和单位面积奥氏体晶粒个数对耐点蚀性影响较大,当固溶温度为 970 °C 时,奥氏体相最高,单位面积奥氏体晶粒个数最多,而且无二次相析出,所以耐蚀性最好;而固溶温度为 900 °C 和 1 050 °C 时,奥氏体相含量及单位面积奥氏体晶粒个数接近,但固溶温度为 900 °C

时,组织中有明显的氮化铬析出,所以 900 °C 固溶后耐蚀性比 1 050 °C 固溶后耐蚀性差。图 4(b)曲线反映出的不同温度下耐腐蚀规律一致,但同一温度下,固溶 2 h 曲线较 30 min 曲线坐标向上移动,这说明了固溶时间越长,组织越细化,耐蚀性越好。这与阻抗谱得到的规律相一致。

2.2 固溶处理对显微组织及析出氮化物的影响

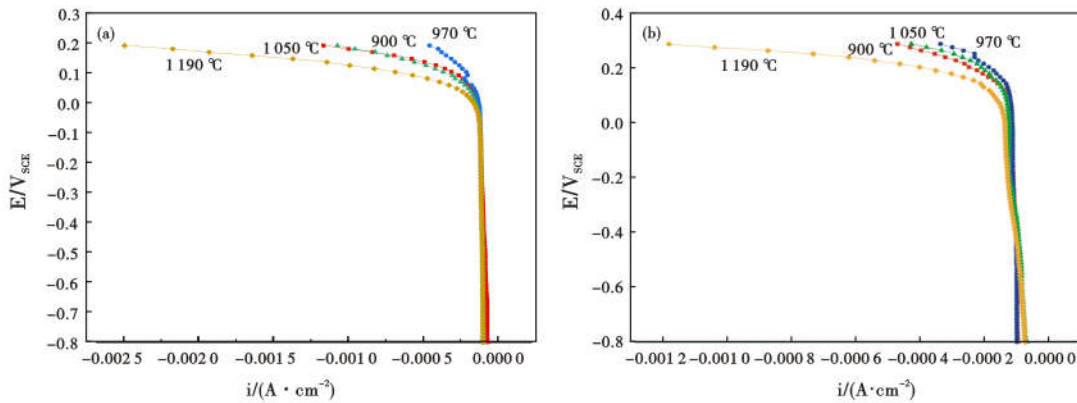


图 4 固溶处理温度对铸态 2101 钢的阳极极化曲线的影响:(a) 30 min; (b) 2 h  
 Fig. 4 Solid-solution-treated temperature on anodic polarization curves of as-cast 2101 steel: (a) 30 min; (b) 2 h

不同温度固溶处理 30 min 后的组织形貌图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,双相钢的组织呈条状和块状交织分布,白色较亮区域是奥氏体,灰色较暗区域是铁素体,奥氏体分布在铁素体基体上,在未处理组织和 900 °C 固溶处理后组织中,晶界处有明显析出相,970、1 050、1 190 °C 固溶处理后组织中没有析出相。在未处理试样组织中可以看出,在铁素体相中包裹着块状的奥氏体,通常称为二次奥氏体相,它是铁素体冷却过程中转变而来的。从 900 ~ 1 190 °C 组织中可以粗略地看出,随着固溶温度的升

高,二次奥氏体相逐渐减少,在 1 190 °C 时,几乎看不到二次奥氏体相。

不同温度固溶处理 2 h 后的组织形貌如图 6 所示。从图 6 中看出,固溶处理 2 h 与固溶处理 30 min 的析出相温度规律相同,且随着固溶温度的升高,二次奥氏体相逐渐减少,在 1 190 °C 时,几乎看不到二次奥氏体相。

不同温度固溶后 2101 双相不锈钢  $\gamma$  相面积比,统计结果如图 7 所示,图 7(a)显示,在 900 ~ 1 190 °C,奥氏体相含量随着固溶温度的升高呈先

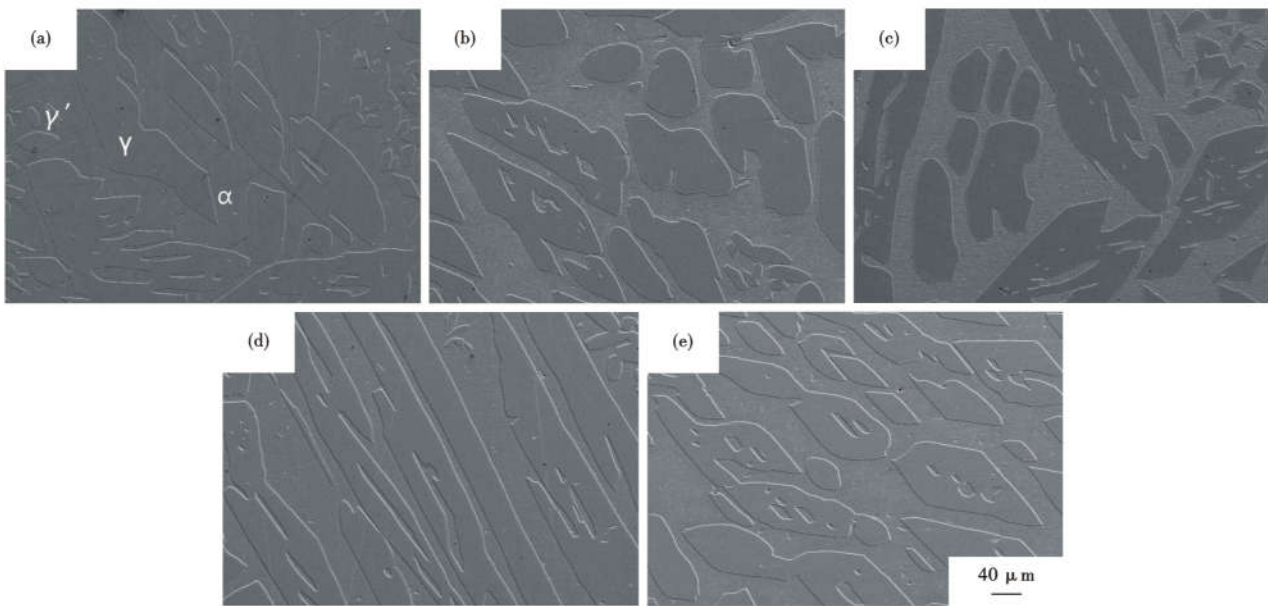


图 5 2101 钢:(a)铸态,未固溶;(b)900 °C;(c)970 °C;(d)1050 °C;(e)1190 °C 固溶处理 30 min 后的组织图

Fig. 5 Organizational diagram of 2101 steel: (a) as-cast, no solid solution; solid-solution-treated at (b) 900 °C; (c) 970 °C; (d) 1050 °C and (e) 1190 °C for 30 min

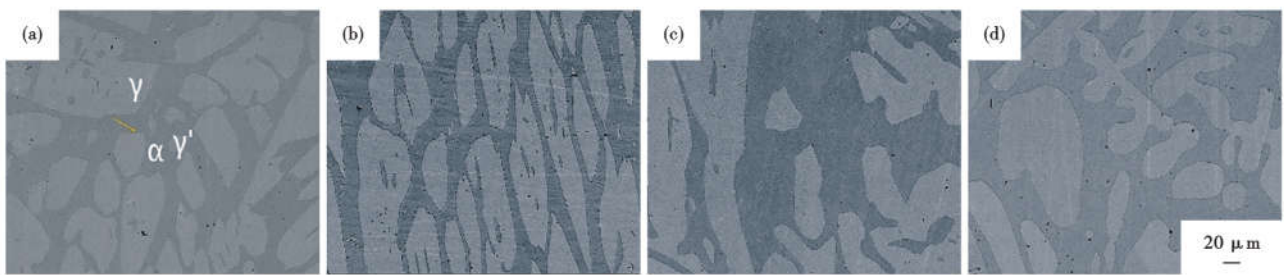


图 6 2101 钢(a)900 °C;(b)970 °C;(c)1050 °C;(d)1190 °C 固溶处理 2 h 后的组织图

Fig. 6 Organizational diagram of 2101 steel solid-solution-treated at (a) 900 °C; (b) 970 °C; (c) 1050 °C and (d) 1190 °C for 2 h

升高后降低的趋势,在 970 °C 时达到最高,与软件计算结果变化趋势一致,测出来的值比计算值要小,可能是实际固溶处理并不充分,未达到平衡状态。图

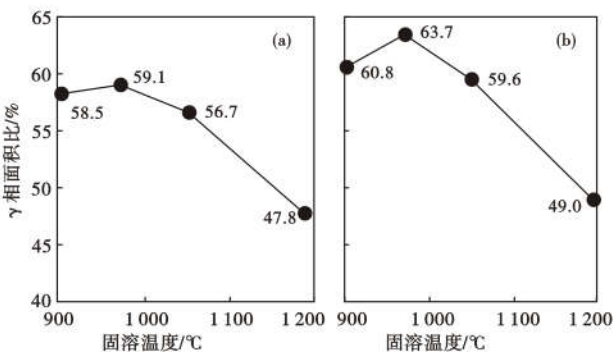


图 7 2101 钢 900 ~ 1190 °C 固溶处理(a)30 min;(b)2 h 后钢中 γ 相面积比

Fig. 7 Area ratio of γ-phase in 2101 steel after solid solution treatment at 900 ~ 1190 °C for (a) 30 min; (b) 2 h

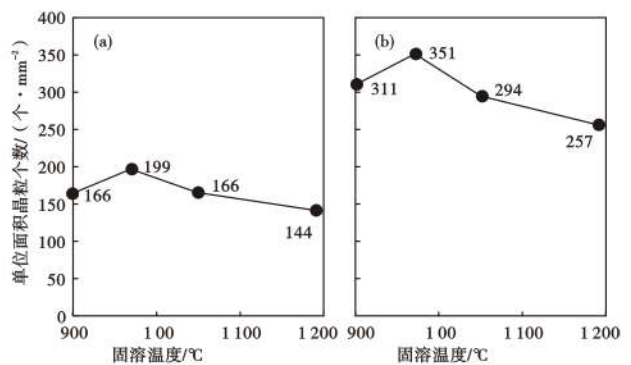


图 8 2101 钢 900 ~ 1190 °C 固溶处理(a)30 min;(b)2 h 后钢中 γ 晶粒个数/mm²

Fig. 8 Number/mm² of γ grains in 2101 steel solid-solution-treated at 900 ~ 1190 °C for (a) 30 min and (b) 2 h

7(a)与图 7(b)比较发现,固溶 2 h 后的奥氏体含量高于固溶 30 min 后的奥氏体含量,说明固溶 2 h 使组织得到更充分的固溶。

不同温度固溶后 2101 双相不锈钢单位面积  $\gamma$  晶粒个数如图 8 所示,图 8(a) 显示,在 900 ~ 1 190  $^{\circ}\text{C}$ ,单位面积  $\gamma$  晶粒个数随着固溶温度的升高呈先升高后降低的趋势,在 970  $^{\circ}\text{C}$  时达到最高,组织最为细密。图 8(a) 与图 8(b) 相比,固溶 2 h 后组织更为细密。

根据 GB/T6394-2002 标准确定固溶 30 min 和 2 h 后的奥氏体晶粒度分别为 4 级和 5 级,进一步说明固溶 2 h 后的组织更细密。

分别对未固溶处理、900  $^{\circ}\text{C}$  固溶 30 min 及 900  $^{\circ}\text{C}$  固溶 2 h 后的试样两相晶界处的析出相进行能谱分析,结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出,氮

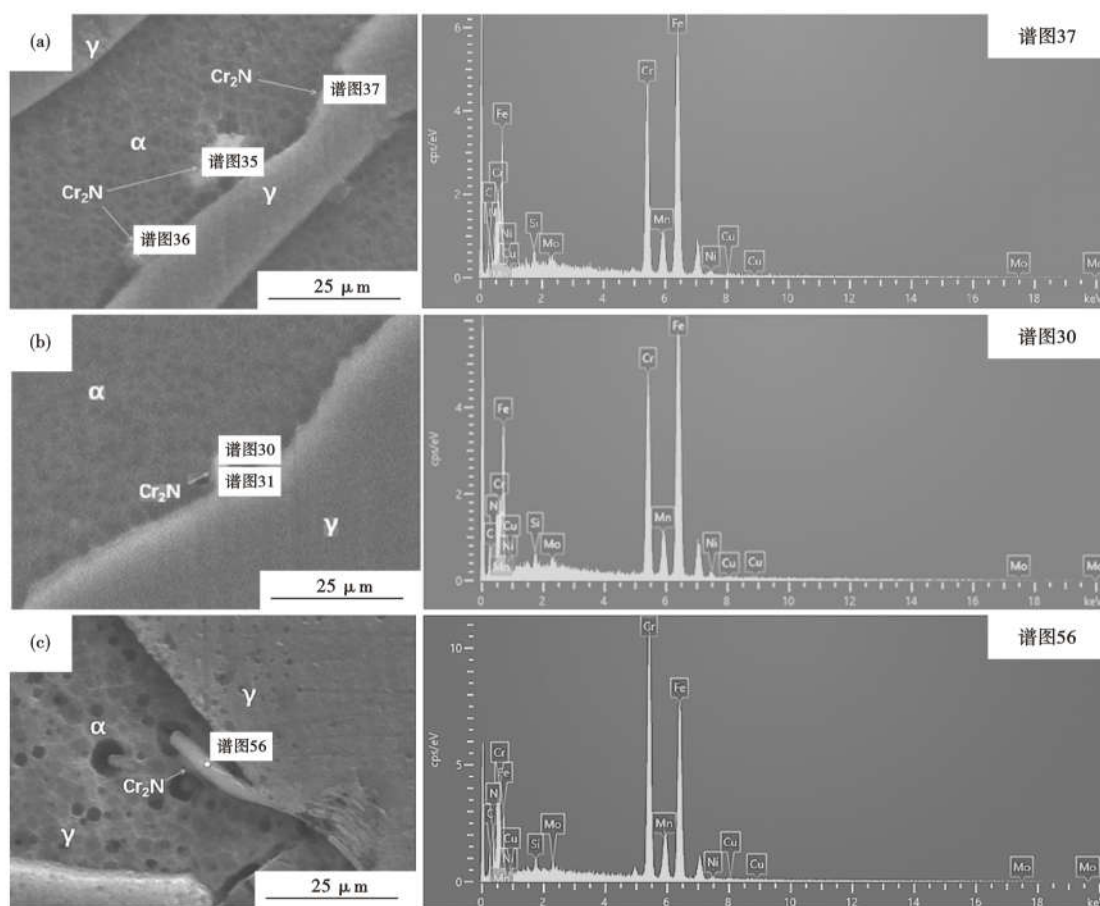


图 9 2101 钢  $\alpha$ - $\gamma$  相晶界处的析出相能谱图:(a) 铸态,未固溶;(b)900  $^{\circ}\text{C}$  固溶 30 min;(c)900  $^{\circ}\text{C}$  固溶 2 h  
Fig.9 Energy spectrum of precipitation phase at grain boundary of  $\alpha$ - $\gamma$  phases of 2101 steel: (a) cast status, without solid solution; (b) solid solution at 900 $^{\circ}\text{C}$  for 30min and (c) solid solution at 900 $^{\circ}\text{C}$  for 2h

表 2 固溶处理参数对 2101 钢氮化铬析出的影响  
Table 2 Effect of solid solution treatment parameters on precipitation of chromium nitride in 2101 steel

固溶时间	900 $^{\circ}\text{C}$	970 $^{\circ}\text{C}$	1 050 $^{\circ}\text{C}$	1 190 $^{\circ}\text{C}$
30 min	√	×	×	×
2 h	√	×	×	×

注:√有氧化铬析出,×无析出

化铬为晶界处主要的析出第二相。其他固溶处理条件下并无发现明显第二相存在。不同固溶处理条件下的氮化铬析出情况见表 2。

### 2.3 热力学相图分析

为 Thermo-Calc 热力学计算结果如图 10 所示。由图 10 可知,600 ~ 970  $^{\circ}\text{C}$  第二相主要为  $\sigma$  相、碳化

物和氮化物,这些二次相含有很高的 Cr,在二次相附近造成贫铬区,很大程度上影响 2101 双相不锈钢的耐腐蚀性能,实际生产中,通过固溶处理避免这些第二相析出。氮化铬的开始析出温度为 970  $^{\circ}\text{C}$ ,温度高于 970  $^{\circ}\text{C}$  时没有二次相析出,在 600 ~ 810  $^{\circ}\text{C}$ , $\gamma$  相先增加后减少, $\alpha$  相先减少后增加,随温度升高而降低,到达 764  $^{\circ}\text{C}$  时消失,氮化铬随温度升高而降低;在 810 ~ 970  $^{\circ}\text{C}$ , $\gamma$  相呈升高趋势,到达 970 $^{\circ}\text{C}$  达到最高, $\alpha$  相呈相反趋势,到达 970  $^{\circ}\text{C}$  达到最低,氮化铬随温度升高而降低,温度到达 970  $^{\circ}\text{C}$  时消失;在 970 ~ 1 372  $^{\circ}\text{C}$ , $\gamma$  相呈降低趋势,到达 1 372  $^{\circ}\text{C}$  消失, $\alpha$  相呈升高趋势,到达 1 372  $^{\circ}\text{C}$  达到最高;当温度超

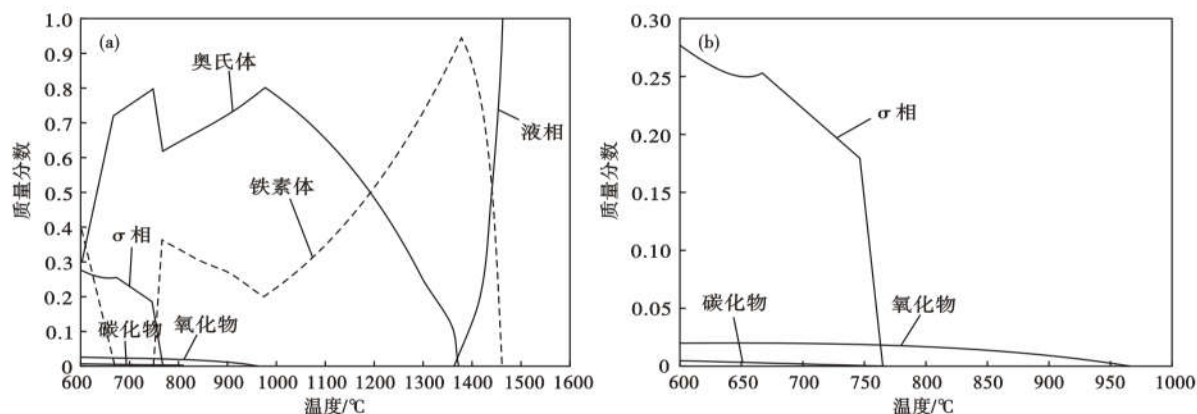


图 10 Thermo-Calc 计算 2101 双相不锈钢平衡相图

Fig. 10 Thermo-Calc calculated equilibrium phase diagram of 2101 duplex stainless steel

过 1 372 °C, 随着温度升高  $\alpha$  相降低, 液相生成, 1 456 °C 时组织中只有单一液相。将热力学平衡相图与 EIS 阻抗谱图、Tafel 曲线及显微组织图对比发现, 计算结果与实验结果符合, 变化趋势也一致, 表明组织的致密以及析出的氮化铬对 2101 双相钢的腐蚀性能有显著影响。

### 3 结论

(1) 实验用 2101 双相不锈钢在固溶温度为 970 °C 时耐腐蚀性较好, 耐腐蚀性从强到弱的对应的固溶温度顺序依次为 970、1 050、900、1 190 °C。同一固溶温度下, 固溶时间越长, 组织越细化, 耐蚀性越好。

(2) 未固溶处理和 900 °C 固溶处理后的组织中晶界处有明显氮化铬析出相, 970、1 050、1 190 °C 固溶处理后组织中氮化铬析出相消失。在 900 ~ 1 190 °C, 固溶处理 30 min 和 2 h 后  $\gamma$  相面积比和单位面积  $\gamma$  晶粒个数随着固溶温度的升高都呈先升高后降低的趋势, 在 970 °C 时达到最高, 组织最为细密; 与固溶 30 min 相比, 固溶 2 h 后组织更为细密。

(3) 本实验用 2101 双相不锈钢的耐蚀性与氮化物析出相的数量、微观组织的两相比例及致密度有很好的相关性, 其变化趋势是一致的, 组织的致密度越高, 析出的氮化铬越少, 2101 钢的耐蚀性越好。推荐最佳固溶温度和时间分别为 970 °C 和 2 h。

### 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] Boillot P, Peultier J. Use of Stainless Steels in the Industry: Recent and Future Developments[J]. Procedia Engineering, 2014, 83: 309-321.
- [3] Chail G, Kangas P. Super and Hyper Duplex Stainless Steels: Structures, Properties and Applications[J]. Procedia Struct Integrity, 2016, 2: 1755-1762.
- [4] Zhou J, Odqvist J, Thuvander M, et al. Concurrent Phase Separation and Clustering in the Ferrite Phase During Low Temperature Stress Aging of Duplex Stainless Steel Weldments[J]. Acta Materialia, 2012, 60(16): 5818-5827.
- [5] 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.
- [6] 秦琴, 李崇瑛, 李晟哲, 等. 双相不锈钢的研究进展[J]. 黑龙江科学, 2021, 12(18): 32-33 + 36.
- [7] 易天龙, 吴华杰, 孙悦, 等. AOD 精炼双相不锈钢 2101 去碳保铬研究[J]. 工程科学学报, 2020, 42(S1): 89-94.
- [8] 龚利华, 李洋. 固溶处理对节镍型 LDX2101 及 00Cr22Ni5Mo3N 双相不锈钢腐蚀行为的影响[J]. 上海金属, 2022, 44(1): 22-27.
- [9] 冯志慧, 李静媛, 王一德. 经济型双相不锈钢 2101 中氮化物在基体中的平衡固溶度计算[J]. 工程科学学报, 2016, 38(12): 1755-1761.
- [10] 白亮, 刘军, 董俊慧, 等. 2101 双相不锈钢立式连铸坯热应力分布数值模拟研究[J]. 上海金属, 2019, 41(6): 85-89.
- [11] 李志军, 陈湘茹, 孙卿卿, 等. 双相不锈钢的研究与发展[J]. 铸造技术, 2011, 32(9): 1320-1323.
- [12] 李国平, 李俊, 张威, 等. 固溶温度对超级双相不锈钢 S32750 板材组织和耐蚀性的影响[J]. 特殊钢, 2009, 30(2): 61-62.
- [13] 刘维霞, 何燕, 韩培德. 固溶温度与 2101 节镍双相不锈钢耐蚀性的关系[J]. 金属热处理, 2016, 41(8): 80-84.
- [14] 汤瑞瑞, 龚利华. 固溶温度对 2101 节镍型双相不锈钢组织及性能的影响[J]. 钢铁钒钛, 2013, 34(4): 73-77.
- [15] 李学锋, 李正邦, 郭海生, 等. 固溶温度对 00Cr21Mn5NiN 节镍型双相不锈钢组织和性能的影响[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(10): 44-47.
- [16] Zhang J. T, Hu X. J, Lin P, et al. Effect of Solution Annealing on the Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of 2205 Duplex Stainless Steel[J]. Materials and Corrosion, 2019, 70(4): 676-687.