



## N 含量对 S32750 双相不锈钢中二次奥氏体析出行为的影响

吴晓涵, 宋志刚, 何建国, 丰 涵, 郑文杰, 朱玉亮

(钢铁研究总院有限公司特殊钢研究院, 北京 100081)

**摘 要:**随着行业对双相不锈钢品质及性能要求的提升,二次奥氏体已经成为影响 S32750 双相不锈钢应用的关键因素之一。二次奥氏体是“温度-冷却速率”共同作用的一种亚稳态产物,与铁素体相呈近 K-S 或 N-W 位向关系,且对 N 有富集作用,可按形貌将其分为针状二次奥氏体和孤岛状二次奥氏体。研究了 N 含量对二次奥氏体析出行为的影响。通过制备  $w[\text{N}]$  为 0.02%、0.09% 和 0.17% 的试验钢,并借助热模拟及 EBSD 检测可知,随着 N 含量增加,二次奥氏体由弯曲羽毛状向板条形针状转变,且奥氏体相的整体比例增加。经计算可知,奥氏体相的析出方式与本征吉布斯自由能相关,即受到成分与试验温度的影响。

**关键词:**双相不锈钢;二次奥氏体;N 含量;析出行为;形核驱动力

**DOI:**10.20057/j.1003-8620.2023-00090 **中图分类号:**TG142.71

## Effect of N Content on Precipitation Behavior of Secondary Austenite in S32750 Duplex Stainless Steel

Wu Xiaohan, Song Zhigang, He Jianguo, Feng Han, Zheng Wenjie, Zhu Yuliang

(Research Institute of Special Steels, Central Iron & Steel Research Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China)

**Abstract:** With the improvement of the quality and performance requirements of duplex stainless steel (DSS) in the industry, secondary austenite ( $\gamma_2$ ) has become one of the key factors affecting the application of S32750 DSS. Secondary austenite is considered as the joint product of temperature and cooling rates, which performed near K-S or N-W orientation relationship with the ferrite phase and an enrichment for N elements. Secondary austenite can be divided into needle-shaped austenite (NA) and isolated austenite (IA) by morphology. In this paper, the effect of N mass fraction on the precipitation behavior of secondary austenite was studied by preparing test steels with N content of 0.02%, 0.09% and 0.17%. Thermal-Calc simulation and EBSD detection proved that with the increase of N,  $\gamma_2$  evolved from curved feather-shape to needled-shape with the total proportion of austenite phase increased. The precipitation mode of austenite related to the Gibbs free energy, which was namely affected by elements composition and temperature.

**Key Words:** Duplex Stainless Steel; Secondary Austenite; Nitrogen Mass Fraction; Precipitation Behavior; Nuclear Driving Forces

S32750 双相不锈钢兼具铁素体钢优良的高强度与奥氏体钢的高耐蚀性,组织中 铁素体-奥氏体两相比例通常接近 1:1,常被广泛应用于海洋工程、石化、油气运输、造纸、交通运输、建筑等领域<sup>[1-6]</sup>。据报道,过去 5 年中双相不锈钢在全球不锈钢总消费量中所占的百分比增加了 4 倍<sup>[7-8]</sup>。双相不锈钢在热处理过程中也会经历高温阶段,铁素体相比例可达到 70%~80%,而在随后的冷却过程中也会在组织中出现与原始奥氏体形貌差别很大的二次奥氏体;但是与焊接处理不同,在双相不锈钢的热处理过程中,组织中保留了大量的原始奥氏体相。然而,二次奥氏体对双相不锈钢性能的影响尚未引起

足够的重视,国内外对二次奥氏体研究的相关文献报道较少,因此,有必要进行深入研究<sup>[9-11]</sup>。目前,S32750 双相不锈钢第二相的研究主要集中于  $\text{Cr}_2\text{N}$ 、 $\sigma$  相、碳化物等方面<sup>[12-15]</sup>,对于高温(1 100~1 300 °C)转变二次奥氏体的研究较少。本团队前期的研究成果,可将二次奥氏体的形成原因总结如下,N 在过高加热温度下的溶解度提升以及在过快冷却速度时的扩散不足的耦合作用下,导致了在 S32750 双相不锈钢的铁素体相中形成二次奥氏体。二次奥氏体与铁素体相呈近 K-S 或 N-W 位向关系,且对 N 有富集作用<sup>[16]</sup>。此外,二次奥氏体对 S32750 双相不锈钢的冲击韧性、疲劳强度及耐腐蚀性能均

作者简介:吴晓涵(1994—),女,博士,工程师; **E-mail:**wuxiaohan@nercast.com; **收稿日期:**2023-05-25

通信作者:宋志刚(1970—),男,教授,博士生导师; **E-mail:**zhigangsongnercast@163.com

会有一定不利影响<sup>[16-18]</sup>。综上所述,减少组织中二次奥氏体的比例,抑制其析出倾向,有利于提高钢材的使用率,延长钢材的使用寿命,从而实现“绿色低碳特钢”的愿景。

在 S32750 双相不锈钢中,二次奥氏体的析出位置、形态及数量均随加热温度及冷却速率的不同而有所改变<sup>[19]</sup>,可根据形态差别将二次奥氏体分为针状二次奥氏体与孤岛状二次奥氏体。针状二次奥氏体优先在相界析出,随后在铁素体晶界析出,最后在铁素体晶内析出;孤岛状二次奥氏体的析出位置为铁素体晶界或铁素体晶粒内部<sup>[18]</sup>。N 是奥氏体形成与稳定元素,N 含量增加引起双相组织中奥氏体相含量增加,导致双相比例的变化;N 也有助于提高双相不锈钢的强度和耐腐蚀性能,因此,N 合金化也是近年来双相不锈钢的发展方向之一。由于 N 趋向于在二次奥氏体中富集,且二次奥氏体的析出与 N 扩散不充分有关,而 N 对二次奥氏体析出行为的影响规律尚不明确,因此,亟待研究与讨论。

## 1 试验材料及方法

### 1.1 试验材料

试验用材料为热轧后的 S32750 双相不锈钢坯料,其成分(质量分数)见表 1,其中  $w[N]$  为 0.27%。为了探究 N 对二次奥氏体析出行为的影响,在 S32750 双相不锈钢成分的基础上,设计了三种不同 N 含量(质量分数)的双相不锈钢,分别为 0.02%、0.09%、0.17% (以下分别简称为 N0.02、N0.09、

N0.17),同时,借助 Thermo-calc 热力学计算软件对其他元素含量进行调整,以保证铁素体和奥氏体两相相平衡温度及其他析出相的析出温度近似不变。基于上述设计思路所得到的不同 N 含量双相不锈钢的热力学平衡性质图及对应的试验钢元素成分(质量分数)如图 1 和表 1 所示。根据计算所得成分结果,对 3 种试验钢进行制备。

### 1.2 热模拟试验

将 N0.02、N0.09、N0.17 及 S32750 试验钢分别进行不同冷却速率的热模拟试验,研究 N 对二次奥氏体析出行为的影响(如图 2 所示),其中保温温度选择为 1 300 °C,采用 Gleeble 1500D 热模拟试验机以精准控制温度与冷速。

### 1.3 微观表征试验

#### 1.3.1 金相组织观察

使用 Leica DM4000 光学显微镜(Optical microscope, OM)对样品进行金相观察,样品在 1 g  $KMnO_4+10$  ml  $H_2SO_4$  (98%)+90 ml  $H_2O$  的侵蚀剂里 50 °C 恒温下浸泡 6 h,随后用 10% 草酸溶液清洗。

#### 1.3.2 电子背散射衍射分析

采用 Oxford Nordlys F+ 型探针进行电子背散射衍射技术(Electron back scattered diffraction, EBSD)测试,设定加速电压 20 kV,试样倾斜角 75°,步长设 0.9  $\mu m$ ,MAD 值 $\leq 0.21$ 。使用 Oxford Instruments Aztec 软件收集数据,子软件 TANGO、HKL 与 SALSA 分析处理数据。依次采用机械抛光及电解抛光制备

表 1 不同 N 含量的双相不锈钢试验材料成分(质量分数)

Table 1 Chemical Composition of duplex stainless steel test materials with different N content

试验钢	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	Fe
N0.02	0.02	0.4	0.7	25.2	11.366	3.0	0.02	0.2	Bal.
N0.09	0.02	0.4	0.7	25.2	9.440	3.0	0.09	0.2	Bal.
N0.17	0.02	0.4	0.7	25.2	7.740	3.0	0.17	0.2	Bal.
S32750	0.02	0.4	0.7	25.2	6.800	3.8	0.27	0.2	Bal.

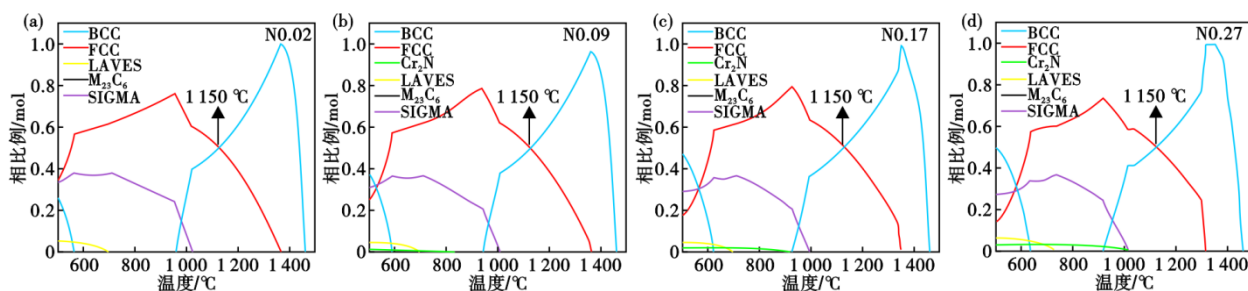


图 1 不同 N 含量的 S32750 双相不锈钢的热力学平衡性质图:(a) N 0.02, (b) N 0.09, (c) N 0.17, (d) N 0.27

Fig. 1 Thermodynamic equilibrium diagram of S32750 duplex stainless steel with different N content : (a) N 0.02 , (b) N 0.09 , (c) N 0.17 , (d) N 0.27

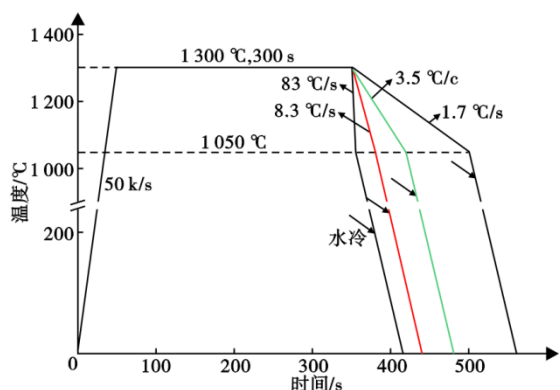


图 2 热模拟工艺示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the thermal simulation process

EBSD 样品, 选取 10% 高氯酸酒精混合溶液为电解抛光液, 在 12 ~ 15 °C 条件下 25 V 电解抛光 30 s。

## 2 试验结果与讨论

在此, 将组织中原有的未完全溶解的奥氏体, 称为一次奥氏体; 而在冷却过程中自铁素体相新析出的奥氏体, 称为二次奥氏体, 将二次奥氏体依据形貌分为针状二次奥氏体与孤岛状二次奥氏体。热模拟试验所得结果如图 3 所示。组织中可以观察到一次奥氏体、针状二次奥氏体与孤岛状二次奥氏体, 其形貌随冷速的变化而发生改变。总体来说, 冷速降低时, 针状二次奥氏体宽度增加, 且局部针状二次奥氏体与一次奥氏体相连形成完整的“锁边”结构; 孤岛状二次奥氏体则呈点球状弥散分布

在铁素体中。观察可知, 针状二次奥氏体的形貌与试验钢中 N 含量有关, 当 N 含量较低时, 针状二次奥氏体呈现弯曲的羽毛状, 如图 3(a<sub>4</sub>) 所示; 随着 N 含量升高, 针状二次奥氏体又逐渐变为典型平行板条的针状形貌, 如图 3(c<sub>4</sub>) 所示。较低的冷却速率、较高的 N 含量也促进了孤岛状二次奥氏体的析出。与此同时, 相同冷速下 N 含量越低, 奥氏体相整体比例越低; 相同 N 含量下冷却速率越低, 奥氏体相整体比例越高。总体来说, S32750 双相不锈钢中 N 含量的变化会影响二次奥氏体的形貌以及奥氏体相的比例, 如图 4 所示, 也会改变铁素体晶粒尺寸。

借助 EBSD 分别对典型冷却速率下三种 N 含量的试验钢进行观察, 其结果如图 5 所示。在相同热处理条件下, N 含量的增加有助于其更加均匀的扩散, 减少了 N 的偏聚, 从而促进奥氏体晶粒以等轴晶的形态形核生长。N 含量的减小导致了高温下奥氏体相的形核驱动力增加。当  $w[N]$  为 0.02% 时, 奥氏体在析出过程中趋向于形成界面能较高的针状形貌。由于冷却速率较快, Cr、Ni、Mo 此类短程扩散元素并不能扩散充分, 当针状二次奥氏体生长过程中遇到上述溶质原子时, 其晶界会被钉扎而发生弯曲, 如图 5(a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>) 所示, 导致界面面积增大, 更好地适应较高的形核驱动力。当 N 含量增加时, 形核驱动力有所下降, 且作为强奥氏体形成元素, N 含量的增加促进了奥氏体相比例提高; 同时在快冷过程中更多来不及扩散的 N 溶解于组织中, 也导致了更多

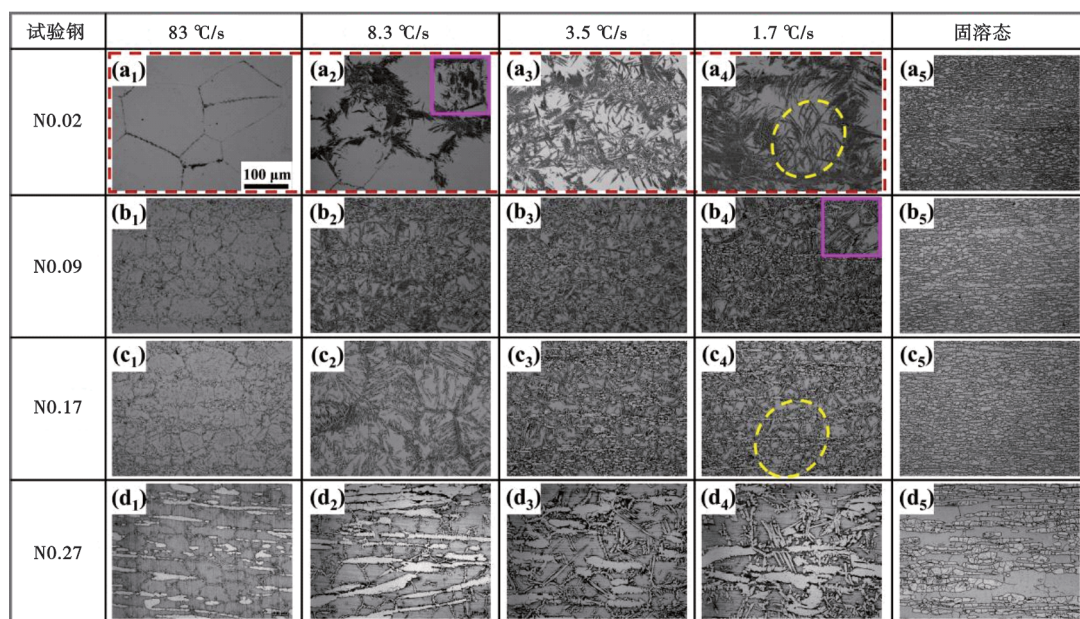


图 3 不同 N 含量的双相不锈钢中在不同冷却速率下的 OM 图

Fig. 3 OM diagram of duplex stainless steel with different N content at different cooling rates

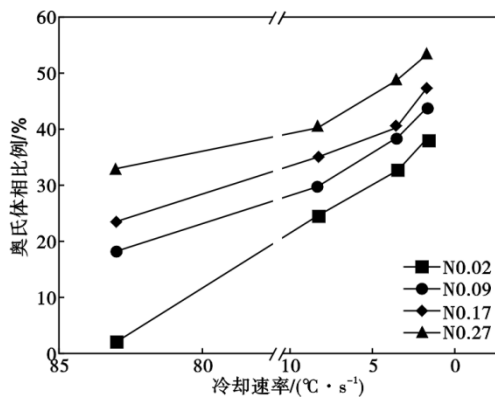


图 4 不同 N 含量的双相不锈钢中在不同冷却速率下的奥氏体相比例

Fig. 4 Proportion of austenite in duplex stainless steel with different N content at different cooling rates

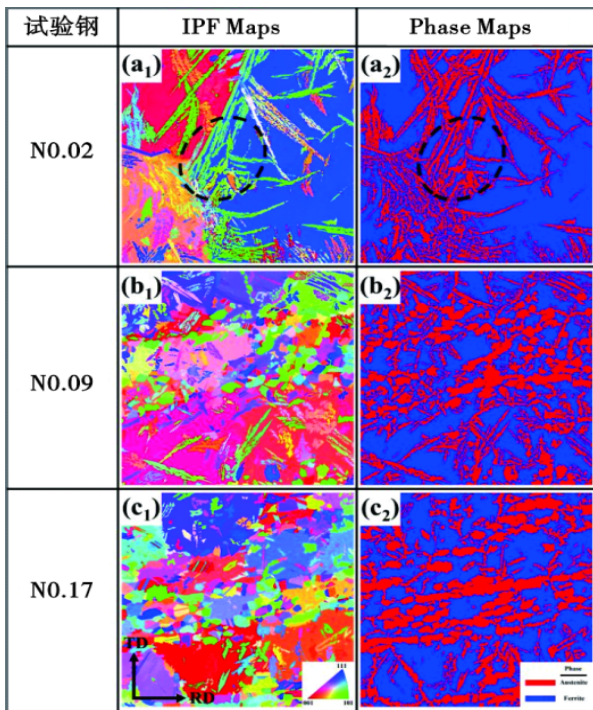


图 5 不同 N 含量的双相不锈钢以 3.5 °C/s 冷却后的 ND 方向的 IPF 图(a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>)与相图(a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>)

Fig. 5 IPF diagram (a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>, c<sub>1</sub>) and phase maps (a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>2</sub>) of duplex stainless steel with different N content in ND direction after cooling at 3.5 °C/s

的奥氏体形核位置。由图 5(b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>)的结果来看,组织中针状二次奥氏体的比例明显减少,随着 N 含量的增加,针状二次奥氏体的长宽比也显著降低,残余的针状二次奥氏体也未见弯曲形貌,取而代之的是孤岛状二次奥氏体及一次奥氏体,此两类奥氏体的界面能相对较小。

前期的研究表明,针状二次奥氏体与孤岛

状二次奥氏体析出方式有所不同,而二者形成的主要差异在于温度差及冷却速率。温度差的变化影响了形核驱动力,经计算可得,针状二次奥氏体的形核驱动力(783.1 J)大于孤岛状二次奥氏体的形核驱动力(392.4 J)<sup>[20]</sup>。与全马氏体不锈钢中奥氏体相的逆转变行为类似,奥氏体的形核机制和方式与本征吉布斯自由能有关,即受到材料成分与试验温度的影响。当驱动力大于 500 J,组织中易以切变型转变方式析出针状二次奥氏体;当驱动力低于 500 J 时,则表现为扩散型方式的孤岛状二次奥氏体析出。与此同时,针状二次奥氏体界面能高于孤岛状二次奥氏体,当驱动力升高时,二次奥氏体趋向于形成高界面能的针状二次奥氏体;当驱动力较低时,则会形成界面能较小的孤岛状二次奥氏体,并依靠特殊位置形核,如铁素体晶界。铁素体晶界存在的点阵畸变可以提高局部自由能,这也为二次奥氏体的形核长大提供有利条件。

在本节试验中,N 含量的改变也会带来形核驱动力数值的变化,如图 6 所示。当 w[N] 为 0.02% 温度为 1 050 ~ 1 300 °C 时,奥氏体相的形核驱动力数值模拟结果为 584 J; 当 N 含量增加至 0.09% 和 0.17% 时,奥氏体相在相同温度区间内的形核驱动力分别变为 538 J 与 518 J。可以认为,驱动力越接近于 500 J,以切变型方式析出的针状二次奥氏体的比例越小,扩散型的孤岛状二次奥氏体及一次奥氏体比例升高,这也与本次试验结果相符。由此可见,本试验中高温下二次奥氏体的析出规律与马氏体逆转变奥氏体的析出理论相近。上述结果说明,在高温冷却过程中,奥氏体相通过改变析出形貌来

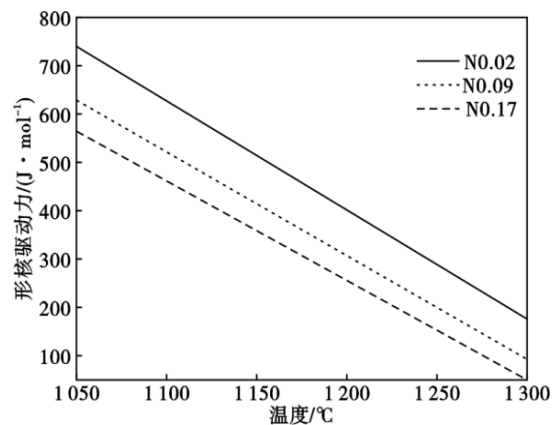


图 6 高温下不同 N 含量的双相不锈钢中奥氏体相的形核驱动力

Fig. 6 Nucleation driving forces of austenite in duplex stainless steel with different N content at high temperature

适应 N 含量改变带来的驱动力变化。

### 3 结论

(1) 在 S32750 双相不锈钢的高温冷却过程中, 随着  $w[\text{N}]$  从 0.02% 升高至 0.27%, 二次奥氏体从弯

曲羽毛状析出向板条型的针状二次奥氏体及孤岛状二次奥氏体析出转变。

(2) 双相不锈钢的组织可通过调控奥氏体相的析出形貌, 来适应温度、冷却速率及 N 含量改变带来的形核驱动力的变化。

### 参考文献

- [1] Charles J, Chemelle P. The history of duplex developments, nowadays DSS properties and duplex market future trends [C]. Proceedings of the Duplex World Conference, Beaune, France. 2010: 13-15.
- [2] 于海成, 严与辉, 刘小杨, 等. 双相不锈钢成分、性能及析出相分析[J]. 特殊钢, 2019, 40(3):53-58.
- [3] 武 敏, 李建春, 李国平, 等. 铸态超级双相不锈钢 S32750 热变形行为及组织演变[J]. 特殊钢, 2019, 40(5):12-16.
- [4] 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.
- [5] 王哨兵, 孙文强, 王 曼, 等. Gleeble 热模拟在 S32750 奥氏体-铁素体双相钢中的热塑性应用研究[J]. 特殊钢, 2022, 43(4): 5-9.
- [6] 沈国雄, 徐见平, 吴汉民, 等. 典型 Cr-Ni-Mo-N 高合金双相不锈钢热加工性能研究[J]. 特殊钢, 2020, 41(1):68-74.
- [7] Patra S, Agrawal A, Mandal A, et al. Characteristics and manufacturability of duplex stainless steel: A review[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2021, 74(5): 1089-1098.
- [8] 宋志刚, 丰 涵, 吴晓涵, 等. 中国双相不锈钢的发展及研究进展[J]. 中国冶金, 2022, 32(6):2-14.
- [9] Choi J Y, Park K T. Secondary austenite formation during aging of hot-rolled plate of a TRIP-aided Mo-free lean duplex stainless steel [J]. Metals and Materials International, 2021, 27(9): 3105-3114.
- [10] Li H F, Fan G W, He Y, et al. Austenite transformation behaviour of 2205 duplex stainless steels under hot tensile test [J]. Steel Research International, 2015, 86(1): 84-88.
- [11] Zhang Z Q, Jing H Y, Xu L Y, et al. Influence of microstructure and elemental partitioning on pitting corrosion resistance of duplex stainless steel welding joints[J]. Applied Surface Science, 2017, 394: 297-314.
- [12] Chan K, Tjong S. Effect of secondary phase precipitation on the corrosion behavior of duplex stainless steels [J]. Materials, 2014, 7(7): 5268-5304.
- [13] Gennari C, Pezzato L, Piva E, et al. Influence of small amount and different morphology of secondary phases on impact toughness of UNS S32205 Duplex Stainless Steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 729: 149-156.
- [14] Jeon S H, Kim S T, Lee I S, et al. Effects of W substitution on the precipitation of secondary phases and the associated pitting corrosion in hyper duplex stainless steels [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 544: 166-172.
- [15] 苗华军. 时效处理对超级双相不锈钢 00Cr29Ni6Mo<sub>2</sub>N 组织和耐点蚀性的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(5): 81-84.
- [16] Wu X H, Song Z G, Liu L Z, et al. Effect of secondary austenite on fatigue behavior of S32750 super duplex stainless steel [J]. Materials Letters, 2022, 322: 132487.
- [17] Wu X H, Song Z G, He J G, et al. Effect of newly formed Widmanstätten austenite during high temperature cooling on mechanical properties in UNS S32750 duplex stainless steel [J]. Materials Science and Engineering: A, 2022, 851: 143654.
- [18] Wu X H, Song Z G, He J G, et al. The isolated austenite forming during high-temperature cooling and its influence on pitting corrosion resistance in S32750 duplex stainless steel [J]. Metals, 2022, 12(8): 1316.
- [19] Wu X H, Song Z G, Wang B S, et al. Morphologies of secondary austenite in 2507 duplex stainless steel after heat treatment [J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2022, 29(6): 994-1003.
- [20] 吴晓涵. S32750 双相不锈钢高温转变二次奥氏体的演变及其对性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 2023.