

在线固溶处理对 2507 双相不锈钢组织及性能的影响

徐海健¹, 韩楚菲¹, 郭 诚², 乔 馨¹, 刘 留¹, 沙孝春^{1*}

(1. 鞍钢股份有限公司, 辽宁 鞍山 114009; 2. 鞍钢建设集团有限公司, 辽宁 鞍山 114009)

摘 要: 利用热轧试验机组、Zeiss 光学金相显微镜及透射电子显微镜(TEM)研究了在线固溶处理工艺及轧后待温时间对其组织和性能的影响。结果表明, 在线固溶处理与离线固溶处理相比铁素体含量更高, 屈服强度和抗拉强度较高, 塑性和低温韧性降低较为明显, 随着轧后待温时间的增加, 锯齿状奥氏体含量逐渐降低, 并最终转变为岛状奥氏体。TEM 分析表明, 在线固溶处理的铁素体相内分布大量位错。随着待温时间增加, 铁素体和奥氏体的相界处有 Cr₂N 相析出, 造成钢板的塑性和耐蚀性能降低, 考虑到脆性相析出数量及奥氏体形态演变, 轧后钢板应快速入水。

关键词: 2507 双相不锈钢; 韧性; 固溶处理; 组织; Cr₂N 相

中图分类号: TF76, TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2023)05-0176-04

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2023.05.026

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of on-line solution treatment on the microstructure and mechanical properties of 2507 duplex stainless steels

Xu Haijian¹, Han Chuifei¹, Guo Cheng², Qiao Xin¹, Liu Liu¹, Sha Xiaochun^{1*}

(1. Anshan Iron & Steel Co., Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China; 2. Anshan Iron & Steel Construction Co., Ltd., Anshan 114009, Liaoning, China)

Abstract: Effects of on-line solution treatment and holding time on the microstructure and mechanical properties of 2507 duplex stainless steels were studied by hot-rolling experiments, Zeiss optical microscope (OM) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that the volume fraction of ferrite, yield strength and tensile strength of the on-line solution treated steels are slightly higher than those of the off-line aging specimens, while the elongation and low temperature impact toughness are obviously decreased. With increasing the holding time after rolling, the amount of zigzag austenite at phase boundaries decreases and changes to island austenite eventually. TEM analysis shows that a large number of dislocations are distributed in the ferrite phases by on-line solution treatment. With increasing the holding time, the Cr₂N particles precipitate at the phase boundaries between ferrite and austenite, which lead to the reduction of the ductility and corrosion resistance. Considering the amount of brittle phase and the evolution of austenite morphology, the steel plates should be quickly immersed in the cooling system after rolling.

Key words: 2507 duplex stainless steel, ductility, solution treatment, microstructure, Cr₂N precipitates

收稿日期: 2022-06-03

基金项目: 中国博士后科学基金资助项目(2018M641699)。

作者简介: 徐海健, 1987 年出生, 男, 辽宁鞍山人, 工学博士, 高级工程师, 主要从事先进钢铁结构材料的研究, E-mail: haijianxu2013@163.com; *通讯作者: 沙孝春, 1966 年出生, 男, 工学博士, 教授级高级工程师, 主要从事先进钢铁结构材料的研究, E-mail: xiaochunsha@ansteel.com.cn。

0 引言

相比于传统双相不锈钢, 2507 超级双相不锈钢具有更高的强度、耐点腐蚀、缝隙腐蚀能力, 尤其在高氯服役环境中具有更优异的耐腐蚀性能, 以及优异的热导性和低的热膨胀系数, 被广泛应用于石油石化工业和海洋装备等苛刻环境^[1-5]。目前, 传统 2057 双相不锈钢中厚板热处理工艺为离线固溶, 然而实际钢板制造过程中, 离线热处理会导致钢板成本增加。TMCP 工艺结合了传统控制轧制与控制冷却技术, 实现组织与性能精确控制, 使钢材在后续不采用热处理的情况下, 获得优异的组织与性能。目前, 采用 TMCP 工艺生产低合金钢的中厚板已广泛应用, 如管线、桥梁和海工钢等^[6-8]。在不锈钢中厚板制造领域, Ikeda 等采用 TMCP 工艺生产的高 Mn 奥氏体不锈钢中厚板, 与离线处理相比, 钢板的强度更高但韧性略低^[9]。吴明睿等研究了采用 TMCP 工艺生产的 2205 双相不锈钢的强度高于离线处理, 耐蚀性能与离线处理相当^[10]。然而, 目前国内外对特超级双相不锈钢在线热处理工艺的研究少有报道。

传统的双相不锈钢生产工艺采用轧后固溶处理, 以消除轧制过程中产生的脆性相(χ 、 σ 相、碳化物和氮化物等), 同时平衡奥氏体与铁素体两相比比例, 并使 Cr、N、C 等溶质元素均匀扩散, 保证产品具有良好的综合性能^[11]。为进一步提高 2507 强度, 并节省轧后的后续能源成本, 笔者尝试将 TMCP 工艺用于 2507 中厚板的生产, 通过控制终轧温度在 1 000 °C 及以上, 然后通过控冷快速水冷至室温, 并与常规的固溶处理钢板进行组织、性能的系统研究比较, 以期研究低成本特超级双相不锈钢生产工艺提供理论基础。

1 试验材料与方法

试验所选用 2507 连铸坯的尺寸为 195 mm×1 650 mm×2 600 mm, 化学成分(%)为: Fe-0.252N-0.019C-25.41Cr-6.45Ni-0.66Mn-3.72Mo-0.47Si-0.025P-0.0005S, 连铸坯生产工艺路径为: EAF—AOD—LF—连铸—修磨—喷涂。利用 Jmat-Pro 热力学计算软件计算 2507 双相不锈钢的脆性相析出温度为 1 050 °C, 基于此设定钢板在线固溶处理生产工艺为: 连铸坯 1 200 °C 保温 4 h, 采用 8 道次轧制, 成品钢板目标厚度 40 mm, 待温时间分别为 0、30、60 s, 对应的水冷起始温度约为 1 020、980、930 °C, 轧后快速水冷至室温, 水冷速率为 30 °C/s, 即 TMCP 态。与在线固溶处理工艺相比, 离线处理生产工艺区别在于轧后钢板空冷至室温, 然后在

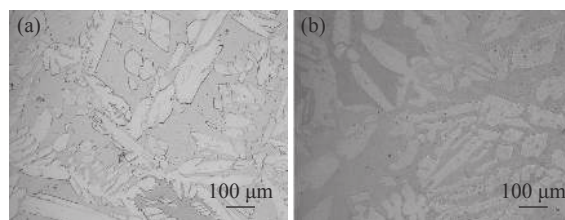
1 020 °C 退火 40 min, 即常规固溶处理。采用定量金相法测量 TMCP 态和常规固溶态试样中的奥氏体与铁素体两相比比例, 金相采用电解法, 电解液为 35 gKOH+110 mL 去离子水, 腐蚀时间约 20 s。

利用 Zeiss Imager 显微镜观察不同条件下试样的组织形貌, 并按照 ASTM E1245 标准进行两相比比例含量的测量。采用 Jeol 7100F 扫描电镜对不同状态试样的两相区成分及脆性相的演化进行分析。利用 JEOL 2100F 透射电子显微镜(TEM)对 2507 双相不锈钢在不同状态下位错演化及脆性相的结构进行分析。TEM 试样双喷液为 8% HClO₄+90%CH₃CH₂OH 溶液, 电压为 20 V, 温度为-20 °C。采用 ShimadzuAG-C plus 万能材料试验机进行拉伸试验, 拉伸试样沿着轧制方向进行取样, 每组工艺 2 个。夏比冲击试样按照 GB/T2975 标准进行, 试样加工沿着轧制方向进行取样, 每组工艺 3 个。

2 试验结果与分析

2.1 在线固溶与离线固溶对双相不锈钢组织的影响

图 1 是在线固溶处理(辊道待温时间 0 s)和离线固溶处理的 2507 双相不锈钢的纵向截面的金相组织。由图 1 可知, 在线固溶处理态的组织中奥氏体与铁素体相界呈锯齿状分布, 粗大的铁素体呈带状和网状的分布, 其中很多岛状和锯齿状奥氏体; 而离线固溶态的组织中奥氏体与铁素体相界比较平滑, 铁素体以带状和岛状分布为主, 奥氏体以块状分布为主。两种不同处理状态的组织分布不同, 这主要由于采用在线固溶处理的双相不锈钢在辊道无待温时间, 导致铁素体向奥氏体的转变无法充分进行, 造成铁素体相较为粗大, 奥氏体相较为细小以及两相的相界较为粗糙; 而离线固溶处理态经历了较长时间(40 min)的高温固溶处理, 导致铁素体向奥氏体相的转变较充分, 最终形成稳定均匀分布的两相组织。



(a) 在线固溶态; (b) 离线固溶态

图 1 不同状态下 2507 双相不锈钢的组织形貌

Fig. 1 Morphologies of 2507 duplex stainless steels

通过 SEM 能谱获取不同状态下铁素体和奥氏体相在不同区域的溶质元素分布数据分析可知, 在线固溶处理的铁素体与奥氏体不同位置的成分差异较为明显, 铁素体相中不同区域 Cr、Ni 含量分别相差 1.3% 和 0.7%, 奥氏体相不同区域 Cr、Ni 含量分

别相差 0.6% 和 1.1%, 而离线固溶处理的试样中各相的成分差异小于 0.25%, 这主要由于 Cr、Ni 分别为易形成铁素体和奥氏体元素, 较短的待温或保温时间不能使溶质元素进行充分扩散, 引起在线固溶处理的试样中两相中合金元素存在偏析。按照 ASTM E1245 标准对图 1 中不同状态下两相比例含量进行测量, 两种状态下铁素体含量存在明显差异, 在线固溶态的平均铁素体含量(63%)比离线固溶态铁素体含量(55%)高 8%。由 Jmat-Pro 热力学计算软件分析结果可知(图 2), 2507 双相不锈钢经过长时间保温后, 随着温度降低, 铁素体含量从 1 200 °C 的 70% 减少到 1 020 °C 的 48%。离线固溶处理态 2507 不锈钢的铁素体含量接近热力学模拟的平衡态, 而在线固溶处理的铁素体含量远高于热力学模拟的平衡态。这表明在线处理钢板由于没有足够时间进行元素的自扩散, 导致铁素体向奥氏体相转变不够充分, 而离线固溶态的钢板所经历的时间和温度场较为均衡, 故没有这种现象产生。

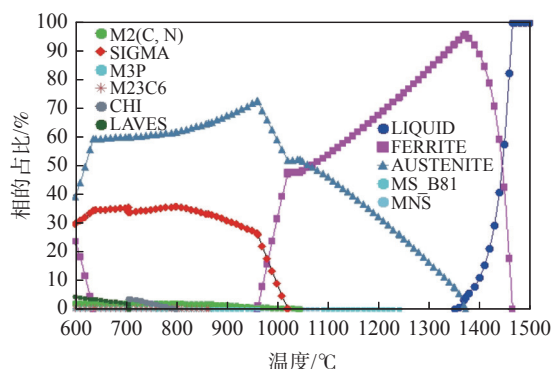


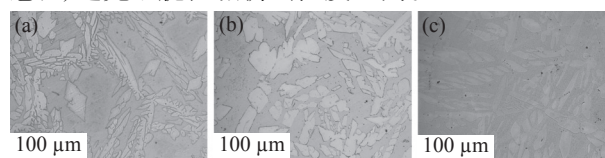
图 2 2507 双相不锈钢相图模拟
Fig. 2 Phase diagram of 2507 duplex stainless steels

2.2 在线固溶工艺的辊道待温时间对双相不锈钢组织的影响

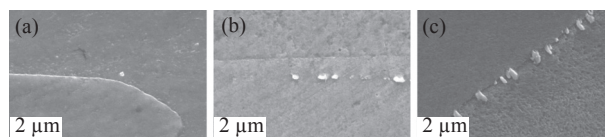
图 3 为在线固溶处理钢板在辊道不同待温时间(0、30、60 s)下的组织形貌。随着待温时间增加, 相界面锯齿状的奥氏体含量逐渐减少, 但岛状及块状奥氏体数量增多。这主要是由于在轧制过程中, 原始柱状奥氏体晶逐渐破碎, 形成锯齿状奥氏体, 随着待温时间的增加, 这些锯齿状奥氏体最终长大融合并形成岛状的奥氏体。由不同待温时间的 SEM 结果(图 4)可知, 待温时间 0 s 的在线固溶处理钢板铁素体与奥氏体相界未发现脆性相存在, 随着待温时间增加, 温度降低, 铁素体与奥氏体的相界有脆性相析出, 且数量显著增加, 这与图 2 计算模拟的结果趋势相一致。

利用 HRTEM 对脆性析出相的晶体结构进行标定, 结果如图 5 所示。图 5(a)~(d)分别为脆性相形貌、HRTEM 晶格像, 傅里叶变换(FFT)衍射斑和经过 FFT 过滤的 HRTEM 晶格像。析出相对应的原

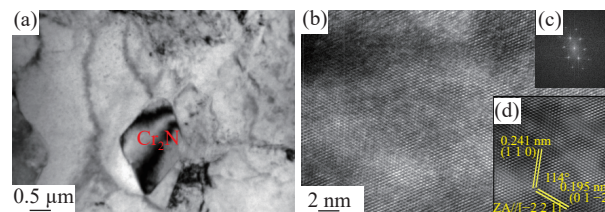
子面间距为 0.241 nm 和 0.195 nm, 晶面夹角为 114°, 晶带轴位 $[-2\ 2\ 1]$, 经过标定析出相为六方结构的 Cr_2N 。这主要是由于 2507 中 Mn、N 为强烈的易形成奥氏体形成元素, 导致其易在奥氏体相富集; 而 Cr 为易形成铁素体相元素, 随着辊道待温时间增加和温度降低, 导致铁素体中 N 元素逐渐向奥氏体相扩散, 造成 N 元素在铁素体中的固溶度超过铁素体的过饱和度, 造成 N 与 Cr 元素发生相互作用形成脆性相 Cr_2N , 未经过待温处理钢板, 轧后快速入水, 能够使 N、Cr 等元素在铁素体与奥氏体相内形成过饱和, 避免了脆性相析出温度区间。



(a) 0 s; (b) 30 s; (c) 60 s
图 3 在线固溶处理下不同待温时间的组织结构
Fig. 3 Morphologies of 2507 duplex stainless steels by on-line solution treatment with different holding times



(a) 0 s; (b) 30 s; (c) 60 s
图 4 在线固溶处理下不同待温时间的析出相形貌
Fig. 4 Morphologies of the precipitates by on-line solution treatment with different holding times



(a) 明场像; (b) 高分辨像; (c) 高分辨像的傅里叶变化; (d) FFT 过滤的高分辨像

图 5 析出相的 TEM 分析
Fig. 5 TEM analysis of precipitates

对在线处理态(待温时间 0 s)铁素体与奥氏体相微观组织进一步观察, 在铁素体相中, 存在大量位错, 如图 6 所示, 这主要由于 N 为易形成奥氏体元素, 在奥氏体中富集, 导致高温奥氏体相硬度高于铁素体相, 在外加载荷作用下, 铁素体相更易于发生变形, 导致其内部产生大量位错。由于轧后钢板未经过离线固溶处理, 造成钢板变形组织回复及再结晶不充分, 大量的位错被保留下来。

2.3 在线固溶工艺及待温时间对双相不锈钢性能的影响

在线固溶处理(待温 30 s)和离线处理态钢板的力学性能如表 1 所示。在线固溶处理态钢板屈服强

度、抗拉强度分别提高 25 MPa 和 30 MPa, 延伸率降低 5%, $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功降低了 22 J。相比离线固溶工艺, 在线工艺提高了钢板的强度, 而塑韧性发生下降。这主要是由于采用在线工艺处理钢板, 待温时间短, 轧制过程中产生的锯齿状晶粒被保留至室温, 同时在奥氏体与铁素体相界面处会有脆性相析出, 导致钢板塑韧性及耐蚀性降低; 同时在线处理钢板铁素体含量高于离线处理的钢板, 这也导致在线态钢板强度较高, 韧性较低。综上所述, 考虑到脆性相析出数量及奥氏体形态演变, 轧后钢板应快速入水。

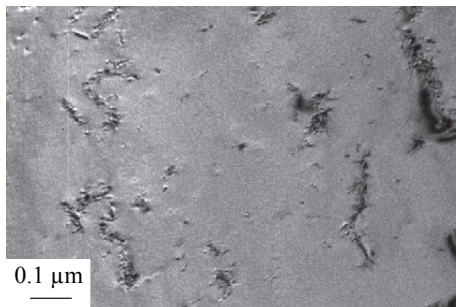


图6 铁素体相中位错演化
Fig. 6 The dislocation evolution of ferrite

参考文献

- [1] Bai Qingqing, Zhang Zhihong, Zheng Huaibei, *et al.* Precipitation behavior of σ phase in 2507 super duplex stainless steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2022, 47(4): 108–115.
(白青青, 张志宏, 郑淮北, 等. 2507超级双相不锈钢中 σ 相的析出行为[J]. *金属热处理*, 2022, 47(4): 108–115.)
- [2] Wu Zhongzhong, Song Zhigang, Zheng Weijie, *et al.* Influence of solution temperature on structure and properties of super duplex stainless steel 00Cr25Ni7Mo4N[J]. *Special Steel*, 2006, 27(4): 11–13.
(吴忠忠, 宋志刚, 郑文杰, 等. 固溶温度对超级双相不锈钢00Cr25Ni7Mo4N组织和性能的影响[J]. *特殊钢*, 2006, 27(4): 11–13.)
- [3] Chen Jiayan, Yang Zhuoyue, Yang Wu, *et al.* Characteristic of phase σ precipitation and its effects on behavior in duplex stainless steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2006, 18(8): 1–4.
(陈嘉砚, 杨卓越, 杨武, 等. 双相不锈钢中 σ 相的形成特点及其对性能的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2006, 18(8): 1–4.)
- [4] Bin Yuanhong, Li Peifen, Li Zhizheng, *et al.* Precipitation of σ -phase and its effect on impact toughness of a duplex stainless steel solution-treated at different temperatures[J]. *Transactions of Material and Heat Treatment*, 2013, (8): 136–141.
(宾远红, 李培芬, 李志铮, 等. 不同固溶温度对双相不锈钢 σ 相析出及冲击韧性的影响[J]. *材料热处理学报*, 2013, (8): 136–141.)
- [5] Wu Min, Li Jianchun, Li Guoping, *et al.* Hot deformation and microstructure evolution of as-cast super duplex stainless steel S32750[J]. *Special Steel*, 2019, 40(5): 16–20.
(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): 16–20.)
- [6] Ye Youxiang, Jiang Laizhu, Miao Yuchuan, *et al.* Effect of TMCP on the microstructure and property of duplex stainless steel S32101 plate[J]. *Shanghai Metals*, 2015, 37(1): 14–18.
(叶友祥, 江来珠, 苗雨川, 等. TMCP工艺对双相不锈钢S32101中厚板组织和性能的影响[J]. *上海金属*, 2015, 37(1): 14–18.)
- [7] Wang Guodong. Practice and industry applications for the new generation TMCP[J]. *Shanghai Metals*, 2008, 30(3): 1–4.
(王国栋. 新一代TMCP的实践和工业应用举例[J]. *上海金属*, 2008, 30(3): 1–4.)
- [8] Yurioka N. TMCP steels and their welding[J]. *Welding in the World*, 1997, 43(2): 2–17.
- [9] Ikeda S, Tone S, Takashima S, *et al.* Effect of thermo-mechanical control process on strengthening of a 22Mn-13Cr-5Ni austenitic stainless steel plate for cryogenic use[J]. *ISIJ International*, 1990, 30(8): 600–607.
- [10] Wu Mingrui, Jiang Laizhu, Song Hongmei, *et al.* Effect of TMCP on properties of duplex stainless steel 2205 heavy plate[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(5): 85–90.
(吴明睿, 江来珠, 宋红梅, 等. TMCP工艺对双相不锈钢2205厚板性能的影响[J]. *材料热处理学报*, 2012, 33(5): 85–90.)
- [11] Xu Haijian, Han Chufei, Bai Yupu, *et al.* Hot deformation behaviour of microstructural evolution in 2507 super duplex stainless steel during high-temperature straining[J]. *Ironmaking & Steelmaking*, 2022, 49(10): 1021–1031.

表1 不同工艺下2507双相不锈钢的力学性能
Table 1 Mechanical properties of 2507 steels produced by different technical methods

工艺	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	σ_b/MPa	延伸率/%	$-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功/J
在线处理	606	842	28.4	161
离线处理	581	812	33.4	183

3 结论

1) 在线固溶处理态的铁素体含量高于离线处理 8%, 且铁素体尺寸较大, 奥氏体呈锯齿状分布; 在线固溶处理钢板成分偏析较大。

2) 随着待温时间增加, 相界面锯齿状的奥氏体含量逐渐减少, 岛状及块状奥氏体数量增多, 同时在铁素体与奥氏体相界有脆性相 Cr_2N 析出, 在线处理态铁素体相中存在大量位错。

3) 在线固溶处理态钢板屈服强度、抗拉强度高于离线固溶态, 但塑韧性发生下降, 考虑到脆性相析出数量及奥氏体形态演变, 轧后钢板应快速入水。