

双相不锈钢

duplex stainless steel

一种在固溶组织中铁素体相和奥氏体相约各占一半的不锈钢。在双相不锈钢中，较少相的含量应在 30% 以上。由于两相组织的特点，通过正确控制化学成分和热处理工艺，双相不锈钢能兼有铁素体不锈钢和奥氏体不锈钢的优点，它将奥氏体不锈钢所具有的优良韧性和焊接性，与铁素体不锈钢所具有的较高强度和耐氯化物应力腐蚀性能结合在一起，使双相不锈钢作为可焊接的结构材料发展十分迅速，80 年代以来已成为和马氏体型、奥氏体型、铁素体型不锈钢并列的一个钢类。

简史

双相不锈钢的发展开始于 20 世纪 30 年代，法国人在 1935 年获得第一个专利。双相不锈钢已发展了三代，第一代双相不锈钢以美国 40 年代开发的 329 钢为代表，含高铬、钼，耐局部腐蚀性能好，但含碳量较高 ($\leq 0.1\%$ 碳)，因此焊接时失去相的平衡及沿晶界析出碳化物导致耐蚀性及韧性下降，焊后必须经过 726 热处理，一般用于铸锻件，在应用和发展上受到限制。

50 年代苏联发展了含稳定元素钛的 08 \times 21H5T 和 08 \times 21H6M2T 钢，德国也有 1.4582，法国有 Uranus50，英国有 Ferralium255，日本在美国 329 基础上降碳，提出了，这些钢都可作为可焊接的结构件使用，随后至 60 年代中期瑞典开发了著名的 3RE60 钢，他是第一代双相不锈钢的代表钢种，特点是超低碳，含铬量为 18%，焊接及成型性能良好，广泛代替 AISI304L、316L 用作耐氯离子应力腐蚀的材料，该钢的问题是在焊接热影响区易出现单相铁素体组织，导致耐应力腐蚀及晶间腐蚀性能下降。

70 年代以来，随着二次精炼技术 AOD 和 VOD 等方法的出现与普及，容易炼出超低碳 (碳 $\leq 0.03\%$) 的钢，同时发现氮作为奥氏体形成元素对双相不锈钢有重要作用，在焊接接头热影响区快速热循环冷却时，氮促进了高温下形成的铁素体逆转变为足够量的二次奥氏体以维持必要的相平衡，提高了焊接接头的耐蚀性，氮还可以提高富氮奥氏体相的耐孔蚀能力，与富铬、钼的铁素体相取得平衡，提高了材料整体的耐孔蚀性能。

此外，氮还能减轻铬、镍等元素在两相中分布的差异，降低选择腐蚀的倾向性，正是利用氮元素的独特效果，以及较容易获得超低碳钢，改进了第一代双相不锈钢的缺点，从而开创了第二代新型的含氮双相不锈钢，开发了新的应用领域。第二代双相不锈钢，不论是 18Cr 型，还是 22Cr 和 25Cr 型大多数属于超低碳型，并且含有钼、铜或硅等提高耐蚀性的元素。

针对酸性油井井管及管线用钢瑞典开发出了 SAF2205，此钢已纳入美国的 ASTM A 789 和 A 790 标准。日本有近 10 个厂家都在生产双相不锈钢，应用范围很宽，包括工业用水及海水热交换器，尿素高压设备，硝酸设备等。法国有 URANUS 系列，英国有 ZE-RON 铸钢系列，德国也有纳标的系列牌号。

80年代后期发展的超级双相不锈钢(Super DSS)是属于第三代双相不锈钢,牌号有SAF2507,uR52N+,Zeron100等,这类钢的特点是含碳量低(碳0.01%~0.02%),含高钼和高氮(钼约4%,氮约0.3%),钢中铁素体含量40%~45%,此类钢具有优良的耐孔蚀性能,孔蚀抗力当量值($PRE=Cr\%+3.3\times Mo\%+16\times N\%$)大于40。

中国自70年代中期开始发展双相不锈钢,冶金部钢铁研究总院最早从事这方面的工作,以发展含氮双相不锈钢为主,至今已有耐应力腐蚀,耐孔蚀与缝隙腐蚀,耐腐蚀疲劳和耐磨损腐蚀的简单系列牌号。

双相不锈钢主要代表牌号如表1所示,各双相不锈钢牌号之间的发展关系如图1所示。

表1 双相不锈钢的主要代表牌号

牌号	生产厂家	UNS标准	相当中国的牌号	化学成分%				
				Cr	Mo	Ni	N	其他
3RE60	Sandvik, Avesta	S31500	00Cr18Ni5Mo3Si2	18.5	2.7	5	0.07	1.5Si
SAF2205	Sandvik, Avesta	S31803	00Cr22Ni5Mo3N	22	3	5.3	0.17	
(UR45N)	(Creusot-Loire)							
(AF22)	(Mannesmann)							
10RE51	Sandvik	S32900	0Cr25Ni5Mo2	25	1.5	4.5		
DP3	Imitom()	S31260	00Cr25Ni7Mo3WCuN	25	3	6.5	0.16	0.5Cu.0.3W
Ferrallium255	Langley/A110ys	S32550	0Cr25Ni6Mo3CuN	25	3	6.5	0.18	
(UR52N)	(Creusot-Loire)							
SAF2507	Sandvik.Avesta	S32750		25	3.8	7	0.27	

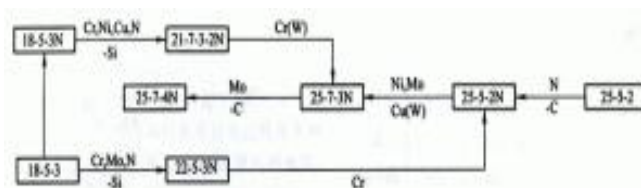


图1 双相不锈钢各牌号之间的发展关系

性能特点

(1) 双相不锈钢在低应力下有良好的耐中性氯化物应力腐蚀性能。一般应用在70℃以上中性氯化物溶液中的18-8型奥氏体不锈钢容易发生应力腐蚀破裂,像在微量氯化物及硫化氢的工业介质中使用的这类不锈钢的热交换器、蒸发器等都存在着产生应力腐蚀破裂的倾向,而双相不锈钢却能耐蚀。例如含18%Cr的00Cr18Ni5Mo3Si2钢耐应力腐蚀的典型介质条件是: $Cl < 1000 \times 10^{-6}$, $< 150^\circ C$, $pH \geq 7$; $H_2S \sim 5000ppm$, $Cl \sim 30 \times 10^{-6}$, $< 150^\circ C$, $pH \geq 7$ 。

(2) 含钼双相不锈钢有良好的耐孔蚀性能。含18%Cr的双相不锈钢与AISI316L相当。含25%铬的、尤其是含氮的高铬双相不锈钢的耐孔蚀和缝隙腐蚀性能超过了AISI316L。

(3) 有较高的强度和韧性,综合力学性能好,屈服强度是18-8型奥氏体不锈钢的2倍。

(4) 焊接性良好,热裂倾向小,焊前不需预热,焊后不需热处理。

(5) 热加工温度范围比 18-8 型奥氏体不锈钢宽, 抗力小, 采用 8t 锭型可顺利生产大锻件, 含低铬 (18% 铬) 的双相不锈钢可不经过锻造, 直接轧制开坯生产钢板。

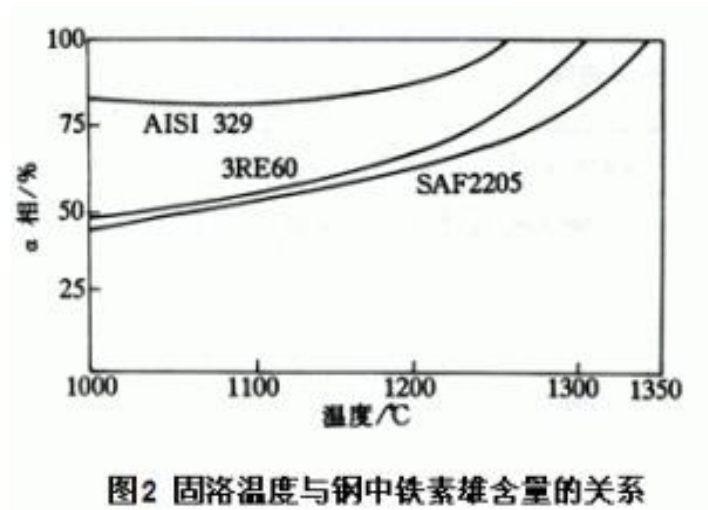
(6) 冷加工时比 18-8 型奥氏体不锈钢加工硬化效应大, 在管、板承受变形初期抗力较大, 需施加较大应力才能变形。

(7) 仍有高铬铁素体不锈钢的各种脆性倾向, 不宜用在高于 350℃ 的工作条件下。双相不锈钢中铬含量愈低, α 相脆性的危害性也愈小。

(8) 与奥氏体不锈钢相比, 导热系数大, 线膨胀系数小, 易进行设备的衬里和生产复合板。

显微组织和二次相的析出 双相不锈钢常规固溶处理 (1000~1100℃) 后的组织是 $\alpha + \gamma$ 相随热处理温度升高, α 相数量增多, 至 1300~1350℃, 将成为单一的 α 相组织。图 2 是几个典型牌号的固溶温度与钢中铁素体含量的关系。因此, 在焊接时, 近焊缝的热影响区瞬时会出现单一铁素体组织, 引起晶粒长大, 但是如果双相不锈钢的成分能够得到很好的平衡, 有可能在 α/α 晶界在焊后冷却过程中出现部分 α 相的逆转变成 γ 相, 从而使热影响区保持与母材相匹配的性能。

双相不锈钢的相变复杂, 尤其是含铬、钼都较高的钢, 在 350~1000℃ 进行等温时效或不正确热处理时, 除 α 和 γ 两相外, 还有各种其他的二次相析出, 这些相主要由不稳定的 α 相中析出或转变来的, 有 σ 相、 Cr_2N 、 χ 相、 R 相、 π 相、 M_7C_3 、 M_{23}C_6 等, 在 350~550℃ 还有铁素体的调幅分解, 变成富铬和贫铬的 $\alpha' + \alpha$ 区。这些相中以 σ 相最为重要, 它严重影响钢的韧性和耐蚀。



力学性能

固溶态双相不锈钢典型牌号的常温力学性能列于表 2。

表2 几种典型双相不锈钢的常温力学性能

牌号	$\sigma_{0.2}/MPa$	σ_b/MPa	$\delta/\%$	AKU	y _k
	不小于	不小于	不小于	不小于	
AISI304	210	515	45	300	100
AISI430	205	480	20	—	0
3RE60	440	630	30	250	40~50
SAF2205	450	620	25	250	50~60
329	385	620	15	80	30
DP3	450	690	25	200	45
SAF2507	550	800	25	230	50

双相不锈钢的屈服强度一般为奥氏体不锈钢的 2 倍，随钢中合金元素的增加，强度也增高，主要是由于铬、钼，还有氮的固溶强化作用。双相不锈钢的强度取决于 α 相，较好的塑、韧性来自 γ 相。

双相不锈钢的各向异性明显，纵、横向的 σ_b 、 σ_s 相同，但横向的 δ 值，尤其是 Ak 值却大大下降。

固溶态双相不锈钢的脆性转变温度一般发生在 -60°C 或更低温度，这一点可满足实际应用的需要。

如前所述，温度高于 300°C 由于 α 相的分解产生众多的脆性相。在 $600\sim 900^\circ\text{C}$ 范围主要是 σ 相使钢冲击韧性严重下降， σ 相达到 4% 时，Ak 值就可降到临界冲击值 27J。低于 500°C 属于 475°C 脆性区，即使在 300°C 左右也会产生长时间低温脆性。

耐腐蚀性能 双相不锈钢不仅有良好的综合力学性能，更有吸引力的是它的耐蚀性，例如耐孔蚀、应力腐蚀和晶间腐蚀等局部腐蚀性能，在许多腐蚀环境中，在钢中铬、钼含量相同的条件下，双相不锈钢有着和奥氏体不锈钢相当的，甚至更优良的耐蚀性。

(1) 孔蚀。

双相不锈钢的孔蚀抗力首先与钢中铬、钼含量有关，现代双相不锈钢中一些牌号含氮元素，特别在含氯化物环境中进一步提高了钢的耐孔蚀性能。孔蚀抗力当量值(PRE)与铬、钼、氮含量关系式如下： $PRE = Cr\% + 3.3 \times Mo\% + 16 \times N\%$
PRE 值与临界孔蚀温度(CPT)之间存在线性关系，见图 3。

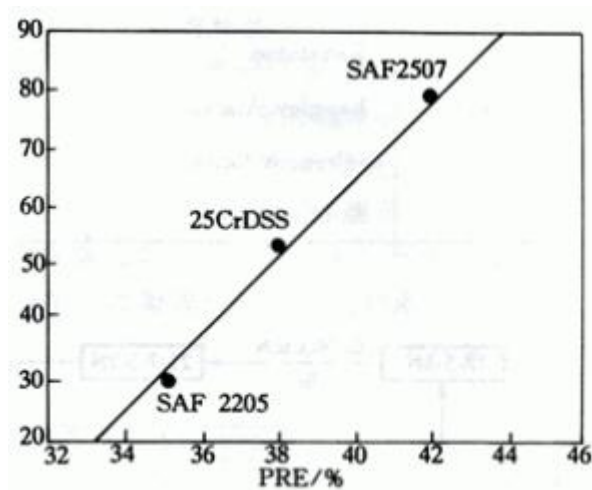


图3.PRE值与cPT值的关系纵坐标—CPT/ $^\circ\text{C}$

这里需要说明的是，PRE 只考虑了元素的影响，没有考虑显微组织的不均匀性。如果铁素体和奥氏体相的 PRE 不相同，必然造成弱相的优先侵蚀，因此，像对超级 SAF2205 钢必须进行合适的热处理以求得两相间热力学的平衡

和得到相同的 PRE 值。此外，在 α/γ 相界优先析出的 γ' 相和 σ 相等，或由于如 γ' 相本身铬含量偏低，或由于析出相本身铬、钼含量高，造成周围基体的铬、钼元素贫化，容易出现孔蚀。

(2) 应力腐蚀破裂(SCC)。

双相不锈钢的耐 SCC 性能与钢的化学成分和两相组织有关。一般奥氏体不锈钢在含氯环境中高于 70℃ 时对应力腐蚀破裂敏感，但是双相不锈钢却较少敏感。实验表明，即使是低合金含量的 23Cr-4Ni 钢也要优于 AISI316L 和 AISI304L，并且随钢中含铬、钼量提高，双相不锈钢的应力腐蚀抗力也增加。

双相不锈钢在中性氯化物介质中耐应力腐蚀性能优良的原因，一是有比奥氏体钢高的屈服强度。二是第二相对基体中的 SCC 裂纹的扩展有机械阻挡作用，例如以 α 相为基体时， γ 相对裂纹起阻挡作用，裂纹在 α 相中发生和扩展，遇到 γ 相时裂纹尖端或沿 α/γ 相界扩展，或是中断，或是改变方向，绕过 γ 相，在邻近的 α 相中又复出现；相反，以 γ 相为基体时， α 相也起相同的作用。

这正是说明双相不锈钢的 SCC 裂纹往往分支多，扩展无一定方向，走向弯曲，裂纹扩展速度缓慢的原因，并且以沿晶与穿晶的混合形态出现为多数。当两相含量相当，各占 50% 左右时，随试验介质不同， α 相或 γ 相都可以阻挡 SCC 裂纹扩展。三是第二相的电化学保护作用，00Cr18Ni5Mo3Si2 钢经 CaCl₂ 介质进行应力腐蚀试验后通过断口金相观察，发现 α 相有阳极溶解的痕迹。这表明在裂纹扩展过程中，伴随 α 相的阳极溶解， γ 相从而得到了阴极保护，因此裂纹不易穿过 γ 相，也就是说 γ 相抑制了裂纹的扩展。四是在中性含 Cl⁻ 的介质中，SCC 多以孔蚀为起点，双相不锈钢的孔蚀诱导期长，即使一旦形成由于第二相的屏障作用又不易扩展成应力集中系数较大的尖角形孔蚀坑，而且蚀坑分散度也较大，避免了外加应力集中在个别少数裂纹上，从而减缓了 SCC 的扩展速度。

需要指出的是在高应力和苛刻的含氯环境中，双相不锈钢仍遭到 SCC。

(3) 晶间腐蚀。

双相不锈钢碳含量低，化学成分平衡的优化使钢在高温敏化冷却时或焊后在近缝热影响区形成二次奥氏体 γ' 。一方面 γ' 提高碳、氮的溶解度，另一方面 γ' 增加了相界面，从而减少了单位面积上碳化物 (M₂₃C₆) 的析出量。这使双相不锈钢不容易形成连续的贫铬区，减轻了钢的晶间腐蚀倾向，甚至不产生晶间腐蚀。

(4) 腐蚀疲劳。

双相不锈钢比奥氏体不锈钢有更高的强度，所以它更耐疲劳，两相的细晶组织也有助于疲劳强度的提高。在腐蚀介质中腐蚀与疲劳的交互作用复杂，钢的腐蚀疲劳抗力与孔蚀抗力有密切关系。腐蚀疲劳裂纹源往往出现在夹杂、滑移带或相界等处，这些地方往往是优先产生蚀坑处。

应用在双相不锈钢没有进入市场前，对于 AISI304 和 316 不能适用的苛刻腐蚀环境使用的都是含高镍的奥氏体不锈钢。70 年代中期以来的使用经验表明双相不锈钢不仅比一般奥氏体钢更耐蚀，而且节镍，以及具有好的综合性能：强度、韧性和可焊性。因此，双相不锈钢适于多种用途，尤其在含氯的介质中应用更为广泛。当然，在某一单一性能方面，其他类型钢种可能超过双相不锈钢，但是从综合性能来考虑，双相不锈钢往往是最突出的。

在化工、石油化工、造纸、能源以及油、气等工业中的应用，双相不锈钢都赢得一席之地。近年发现高 PRE 值双相不锈钢的生物相容性好，可用于人体内移植的不锈钢材料。

