

2209 和 2507 双相不锈钢堆焊层组织结构及耐蚀性对比

王顺花¹, 倪 昱¹, 张建晓², 史 伟³, 郝 耕¹

(1. 兰州交通大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730070;

2. 兰州兰石重型装备股份有限公司, 甘肃 兰州 730314;

3. 兰州兰石检测公司, 甘肃 兰州 730314)

摘要:利用光学显微镜、X射线衍射仪、扫描电子显微镜和能谱仪等,对2209和2507双相不锈钢FCAW堆焊层焊态、退火态的组织结构和耐蚀性进行对比研究。结果表明:两种堆焊层焊态时均主要由铁素体 α 和魏氏体状奥氏体 γ 组成,在 α 晶内及 α/γ 界面处存在少量细条状的二次奥氏体 γ_2 ,在 α/γ 、 α/α 界面处还存在极少量的点状 σ 相;两种堆焊层经 $690\text{ }^\circ\text{C}\times 8\text{ h}$ 退火后, σ 相和 γ_2 均明显增多。两种堆焊层焊态的耐蚀性均合格,且2507型堆焊层的耐蚀性优于2209型堆焊层;而两种堆焊层退火态的耐蚀性均急剧下降、严重不合格,这主要是由于退火过程中堆焊层内析出大量 σ 相和 γ_2 所致。

关键词:2209双相不锈钢堆焊层;2507双相不锈钢堆焊层;组织结构;耐蚀性

中图分类号:TG115 **文献标志码:**A **文章编号:**0254-6051(2016)12-0019-06

Comparison on microstructure and corrosion resistance of 2209 and 2507 duplex stainless steel surfaced layers

Wang Shunhua¹, Ni Yu¹, Zhang Jianxiao², Shi Wei³, Hao Geng¹

(1. School of Mechatronic Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou Gansu 730070, China;

2. Lanzhou LS Heavy Equipment Corporation Co., Ltd., Lanzhou Gansu 730314, China;

3. Lanzhou LS Test Technology Co., Ltd., Lanzhou Gansu 730314, China)

Abstract: Microstructure and corrosion resistance of 2209 and 2507 duplex stainless steel FCAW surfaced layers were comparatively investigated by means of optical microscope, X ray diffractometer, scanning electron microscope and energy dispersive spectrometer, etc. The results show that two kinds of welded surfacing layers are mainly composed of ferrite α and austenite γ like widmanstatten, there is a small amount of thin lath γ_2 in α grains or between the α/γ interface, while there is very little punctiform σ phase between the α/γ or α/α interface. After $690\text{ }^\circ\text{C}\times 8\text{ h}$ annealing process, the amount of σ phase and γ_2 in two kinds of surfacing layers increases obviously. The corrosion resistance of two kinds of welded surfacing layers all meet the relevant standards, and the corrosion resistance of 2507 surfacing layers is better than that of 2209 surfacing layers, but the corrosion resistance of two kinds of annealed surfacing layers decreases sharply and doesn't meet the relevant standard seriously, that is mainly because a large number of σ phase and γ_2 precipitated in the surfacing layers during annealing process.

Keywords: 2209 duplex stainless steel surfacing layer; 2507 duplex stainless steel surfacing layer; microstructure; corrosion resistance

石油化工行业使用的高压换热器通常在高温、高压、临氢、强腐蚀、介质高流速等环境中服役,管板作为高压换热器的重要部件,必须要求其同时具有良好的抗氢性能和耐蚀性能。因此,在设计制造高压换热器管板时,通常采用在铬钼钢上堆焊优异的耐腐蚀材料的方法,以满足使用要求。双相不锈钢综合了奥氏体型和铁素体型不锈钢二者的优点,既具有导热系数大、

线膨胀系数小的特点,又具有良好的抗晶间腐蚀、耐应力腐蚀、点蚀和缝隙腐蚀能力以及综合力学性能和焊接性能好、脆性转变温度较低等特点,从而使双相不锈钢在石油炼化和煤气工业等领域的应用越来越广泛^[1],已成为高压换热器一些关键部件如换热器管板堆焊层材料的良好选择^[2-3]。双相不锈钢的化学成分、两相比例以及金属间相的析出对其力学性能和耐蚀性能产生显著影响,因此,双相不锈钢的焊接或堆焊通常主要是围绕如何保证其双相组织而进行的。选用适宜的焊接材料和焊接方法、制定合理的焊接工艺以及严格控制焊接热输入量等是焊接或堆焊双相不锈钢的关键^[1,4-6]。国内已有一些企业和部门采用焊条电弧堆焊或带极堆焊技术,在管板上堆焊双相不锈钢或

收稿日期:2016-10-13

基金项目:兰州交通大学科技支撑基金项目(ZC2012001);兰州交大-金川公司预研基金(209125-1111)

作者简介:王顺花(1967—),女,教授,主要从事高性能金属结构材料和高效焊接技术的研究工作,联系电话:0931-4956651, E-mail: wangsh@mail.lzjtu.cn

doi:10.13251/j.issn.0254-6051.2016.12.005

奥氏体不锈钢^[3,7],采用药芯焊丝气体保护堆焊技术(FCAW)在管板上堆焊奥氏体不锈钢^[8-9],并已投入使用。笔者所在课题组采用焊条电弧堆焊和带极堆焊技术,在管板基材 12Cr2Mo1R 上堆焊 2209 双相不锈钢^[10-11],并已投入实际应用。鉴于药芯焊丝气体保护堆焊技术(FCAW)具有熔敷效率高、对电流和电压的适应范围大、易于实现半自动和自动化焊接等特点,本文采用该技术,在 12Cr2Mo1R 试板上堆焊 309MoL + 2209 型及 309MoL + 2507 型双相不锈钢堆焊层,并对两种堆焊层的组织结构和耐腐蚀性进行对比研究,以期获得相关的基础数据和理论依据,有助于高压换热器的研制与使用。

1 试验材料和方法

采用药芯焊丝 CO₂ 气体保护堆焊方法(FCAW)在厚 48 mm 的 12Cr2Mo1R 钢板上先堆焊 309MoL 过渡层(ϕ 1.2 mm WEL FCW 309MoLT 焊丝),再分别堆焊 2209 型及 2507 型双相不锈钢表层,堆焊表层所用材料为 WEL FCW 329J3L 焊丝(ϕ 1.2 mm)和 WEL FCW 329J4L 焊丝(ϕ 1.2 mm)。堆焊后将试板进行 690 °C × 8 h 退火处理。在堆焊试板上截取试样,按照堆焊材料和热处理状态的不同将试样编号,如表 1 所示。

表 2 3L 及 3LS 试样堆焊表层的化学成分(质量分数,%)

Table 2 Chemical composition of surfaced layers of 3L and 3LS sample (mass fraction, %)

样号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
3L	0.023	0.49	1.12	0.021	0.005	9.44	22.50	2.88	0.08	0.12
3LS	0.030	0.42	1.08	0.020	0.005	9.49	22.05	2.83	0.08	0.11
技术要求	≤0.04	≤1.0	0.5~2.0	≤0.04	≤0.03	7.5~10.0	21.0~24.0	2.5~4.0	≤0.75	0.08~0.20

表 3 4L 及 4LS 试样堆焊表层的化学成分(质量分数,%)

Table 3 Chemical composition of surfaced layers of 4L and 4LS sample (mass fraction, %)

样号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
4L	0.028	0.54	0.77	0.020	0.006	10.42	23.91	3.21	0.06	0.12
4LS	0.030	0.48	0.73	0.019	0.006	10.52	23.51	3.23	0.07	0.13
技术要求	≤0.04	≤1.0	0.5~2.0	≤0.04	≤0.03	8.0~11.0	23.0~27.0	2.5~4.0	≤1.0	0.08~0.30

从表 2 和表 3 可以看到,4 组试样堆焊表层的化学成分均满足技术要求。这说明堆焊过程稳定,合金元素从焊丝顺利过渡到基材的堆焊层上,没有过多的元素烧损,也没有过多的过渡层和表层之间因相互稀释而产生的元素迁移。同时也说明,本试验采用的药芯焊丝 CO₂ 气体保护堆焊工艺能满足化学成分方面的技术要求。

2.2 组织结构分析

2.2.1 X 射线衍射分析

图 1 为试验堆焊表层的 XRD 图谱,通过分析

表 1 堆焊试样的热处理状态

Table 1 Heat treatment state of the surfaced samples

样号	堆焊材料	热处理状态
3L	WEL FCW 309MoLT + WEL FCW 329J3L	焊态
3LS		690 °C × 8 h 退火
4L	WEL FCW 309MoLT + WEL FCW 329J4L	焊态
4LS		690 °C × 8 h 退火

依据 GB/T 11170—2008《不锈钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法)》标准测定堆焊试样表层化学成分;利用 MP30 型铁素体含量测定仪测定堆焊试样表层的铁素体量;利用 XRD-7000 型 X 射线衍射仪(XRD)分析堆焊层的相组成;利用 GX51 光学显微镜分析堆焊层的显微组织;利用 EDX-4 型能谱仪(EDS)和 SSX-550 型扫描电子显微镜(SEM)对堆焊层进行能谱线扫描分析。采用 ASTM A923-06 C 法对试样堆焊表层进行耐蚀性测试。

2 试验结果与讨论

2.1 化学成分分析

依据 GB/T 11170—2008 标准,分别测定 3L、3LS、4L、4LS 试样堆焊表层的化学成分,测定结果如表 2、表 3 所示。

XRD 图谱可知,3L、3LS、4L、4LS 试样堆焊表层均是由奥氏体和铁素体构成的双相组织。

2.2.2 铁素体含量测定及分析

分别对 3L、3LS、4L、4LS 试样堆焊表层进行铁素体含量测定,结果如表 4 所示。综合化学成分分析、XRD 分析和铁素体含量测定结果可知,本文采用药芯焊丝 CO₂ 气体保护堆焊方法获得的 3L 和 3LS 试样表层为 2209 型双相不锈钢,4L 和 4LS 试样表层为 2507 型双相不锈钢。

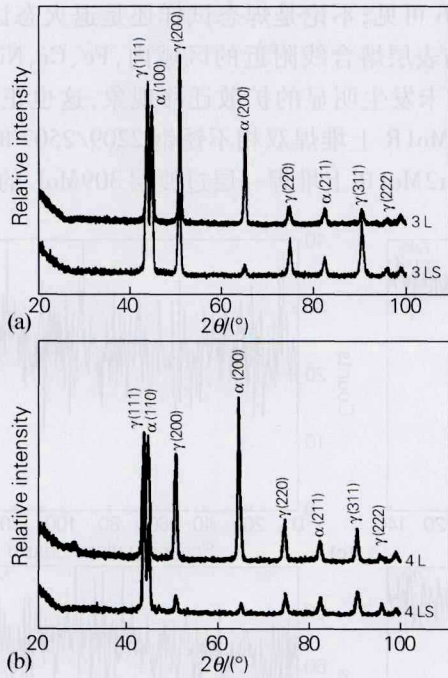


图 1 试验堆焊表层的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the tested surfaced layers
(a) 3L,3LS; (b) 4L,4LS

表 4 试验堆焊表层铁素体含量(体积分数,%)
Table 4 Ferrite content of the tested surfaced layers (volume fraction, %)

3L	3LS	4L	4LS
30.83	8.48	34.76	2.91

由表 4 可见,将两种焊态堆焊层相比,4L(2507 型)比 3L(2209 型)试样堆焊表层的铁素体含量略高。从热处理角度来看,经 690 °C × 8 h 退火处理的试样(3LS,4LS)与相应的焊态试样(3L,4L)相比,表层铁素体含量相差很大,热处理后试样表层铁素体含量急剧下降,这是因为^[1,12-13]:在 690 °C × 8 h 退火过程中,双相不锈钢堆焊层一方面会发生 α→γ₂ 的转化,二次奥氏体 γ₂ 含量随退火温度的升高和保温时间的延长而逐渐增加;另一方面,还会发生“α→σ + γ₂”共析反应,两方面原因导致铁素体含量急剧下降。

2.2.3 显微组织观察

3L,3LS,4L,4LS 试样堆焊表层的光学显微镜照片如图 2 所示。由图 2(a,c)可见,3L(2209 型)和 4L(2507 型)试样堆焊表层均主要由铁素体 α 和魏氏体状奥氏体 γ 组成,而在 α 晶内及 α/γ 界面处还存在少量细条状的二次奥氏体 γ₂,同时还在 α/γ、α/α 界面处存在极少量的点状 σ 相。在堆焊过程中,后续焊道熔敷金属对先形成焊道的再加热导致焊态试样中 γ₂ 和 σ 相的形成^[14]。图 2(b,d)分别与图 2(a,c)相比后可以发现,经 690 °C × 8 h 退火处理后,在 2209 型和 2507 型堆焊层内不仅奥氏体晶粒发生了明显长大,而且条状 γ₂ 相增多,σ 相明显增多,σ 相的形状除了点状,还有条状和块状,这与文献[11]报道的结果相一致。退火过程中堆焊层内发生了 α→γ₂ 和 α→σ + γ₂

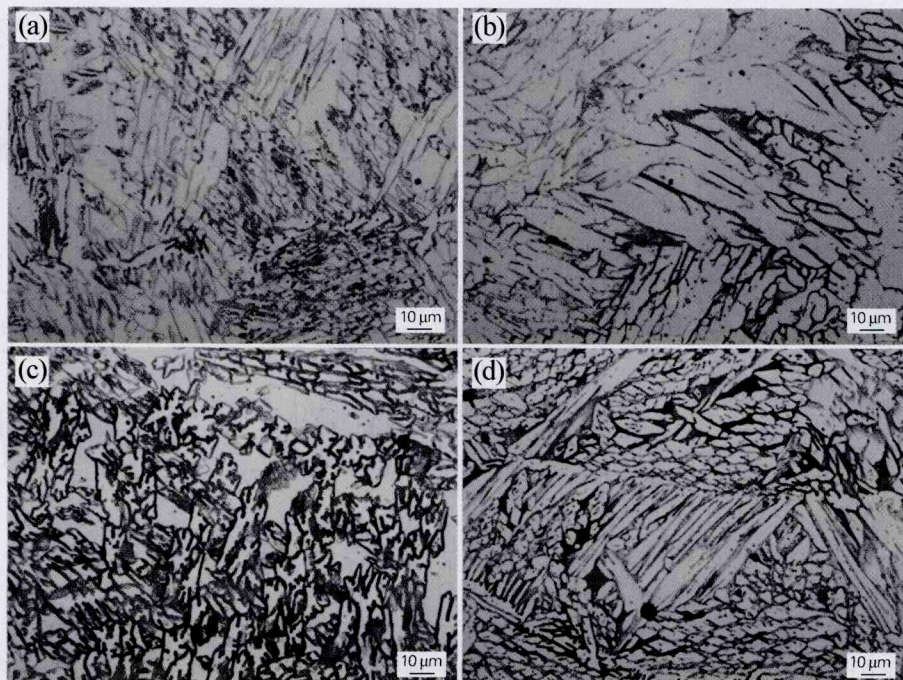


图 2 试验堆焊表层显微组织
Fig. 2 Microstructure of the tested surfaced layers
(a) 3L; (b) 3LS; (c) 4L; (d) 4LS

转变,致使 γ_2 和 σ 相明显增多。

2.2.4 EDS 线扫描分析

利用 EDX-4 型能谱仪和 SSX-550 型扫描电子显微镜,对 3L、3LS、4L、4LS 试样过渡层与表层熔合线附近的区域进行能谱线扫描分析,结果如图 3~6 所示。

由图 3~6 可见,不论是焊态试样还是退火态试样,在过渡层与表层熔合线附近的区域内,Fe、Cr、Ni、Mo 及 C 元素均未发生明显的扩散迁移现象,这也正是在基材 12Cr2Mo1R 上堆焊双相不锈钢 2209/2507 时,先在基材 12Cr2Mo1R 上堆焊一层过渡层 309MoL 的原因所

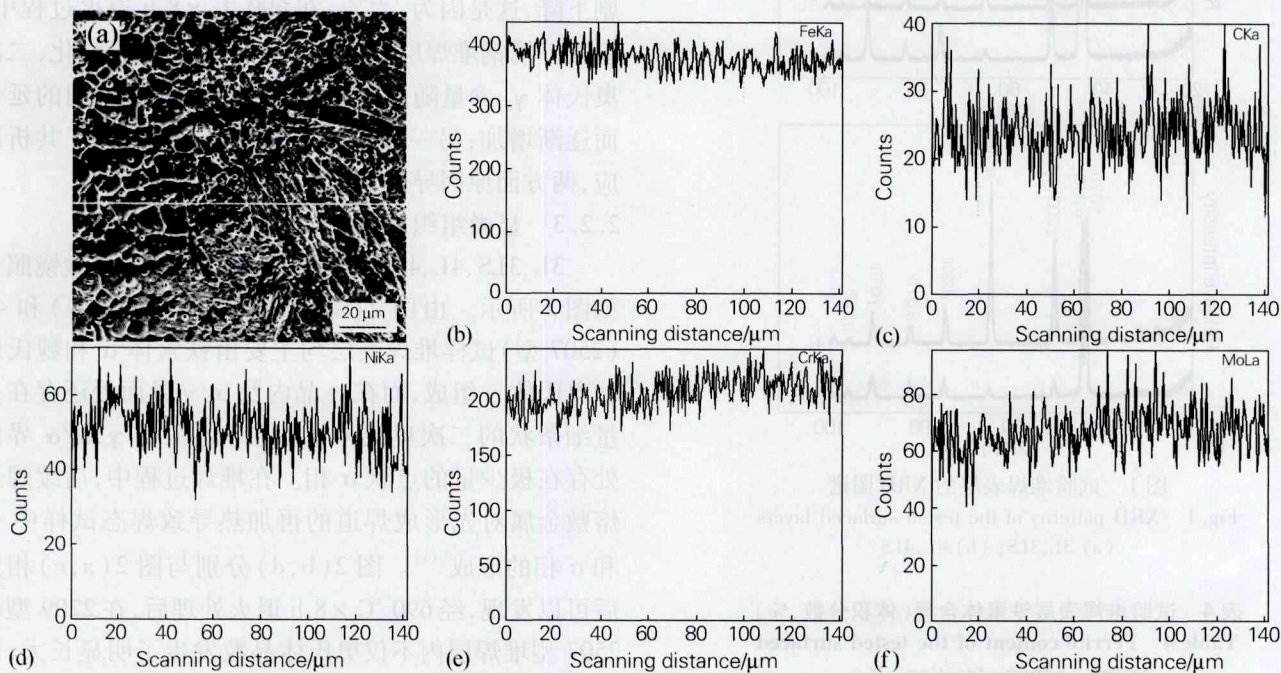


图 3 3L 试样过渡层与表层熔合线附近 EDS 线扫描分析

Fig. 3 EDS line scan analysis of the area near fusion line between surface layer and transition layer of the 3L sample

(a) SEM 形貌(SEM morphology); (b) Fe; (c) C; (d) Cr; (e) Ni; (f) Mo

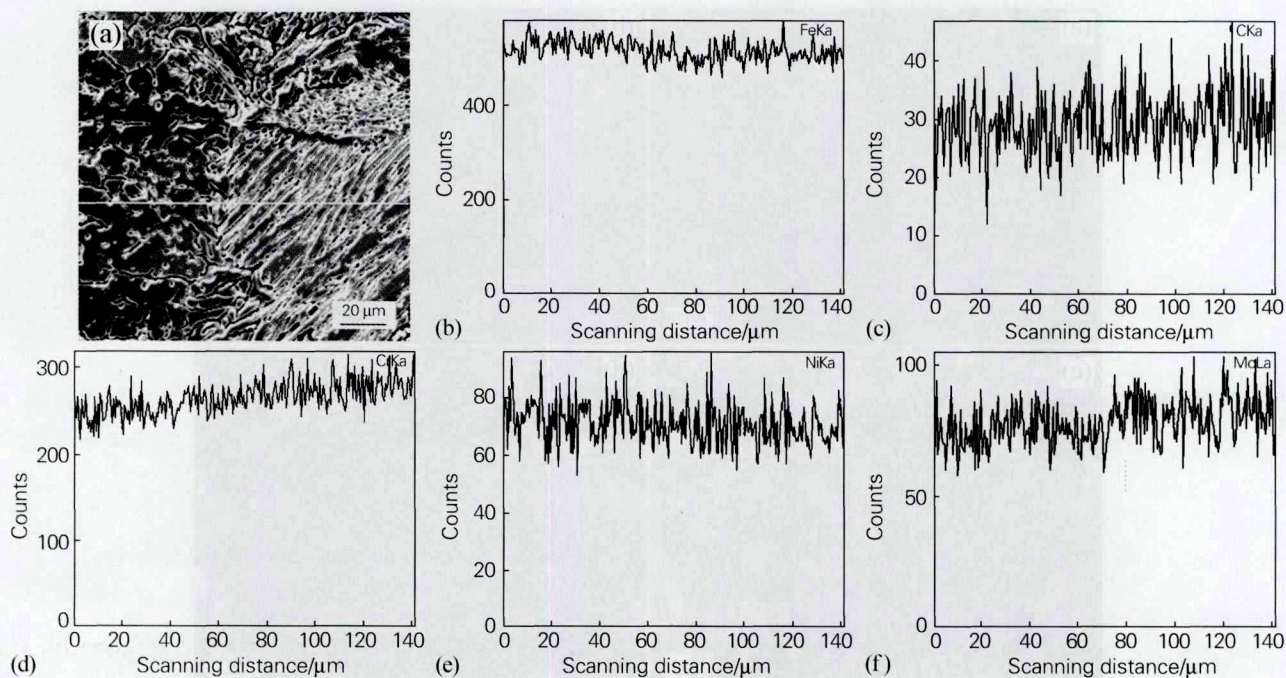


图 4 3LS 试样过渡层与表层熔合线附近 EDS 线扫描分析

Fig. 4 EDS line scan analysis of the area near fusion line between surface layer and transition layer of the 3LS sample

(a) SEM 形貌(SEM morphology); (b) Fe; (c) C; (d) Cr; (e) Ni; (f) Mo

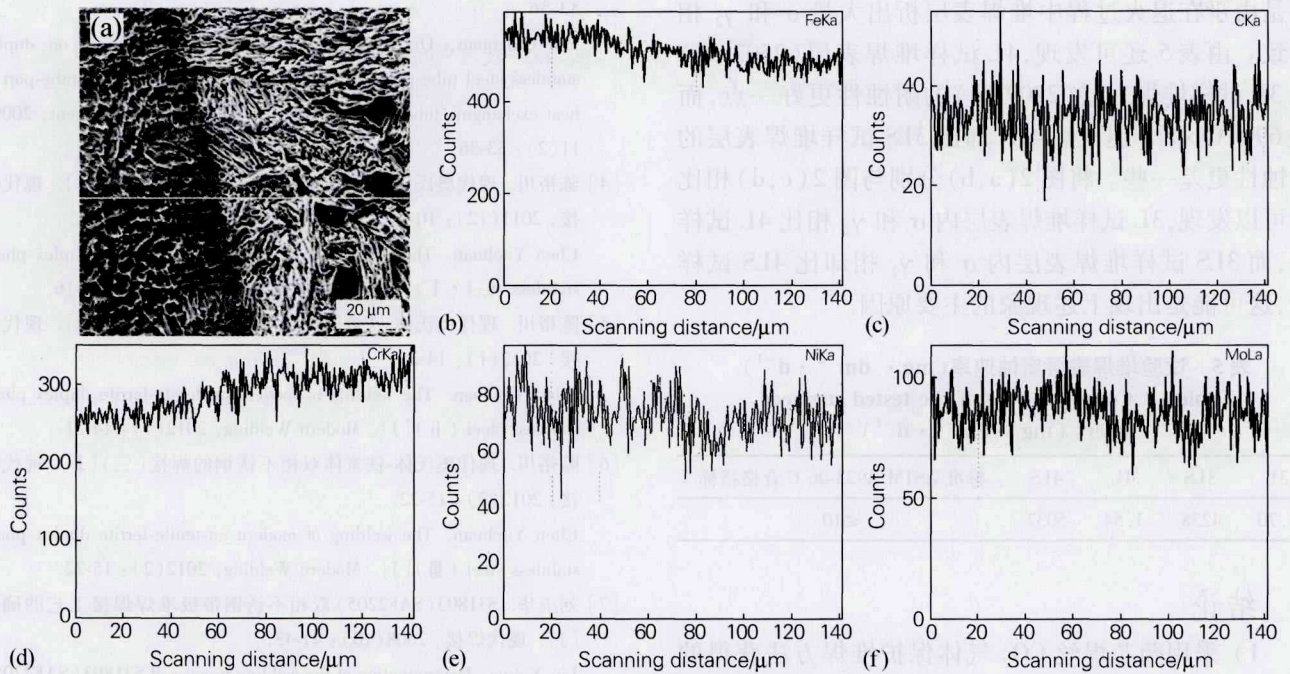


图 5 4L 试样过渡层与表层熔合线附近 EDS 线扫描分析

Fig. 5 EDS line scan analysis of the area near fusion line between surface layer and transition layer of the 4L sample

(a) SEM 形貌(SEM morphology); (b) Fe; (c) C; (d) Cr; (e) Ni; (f) Mo

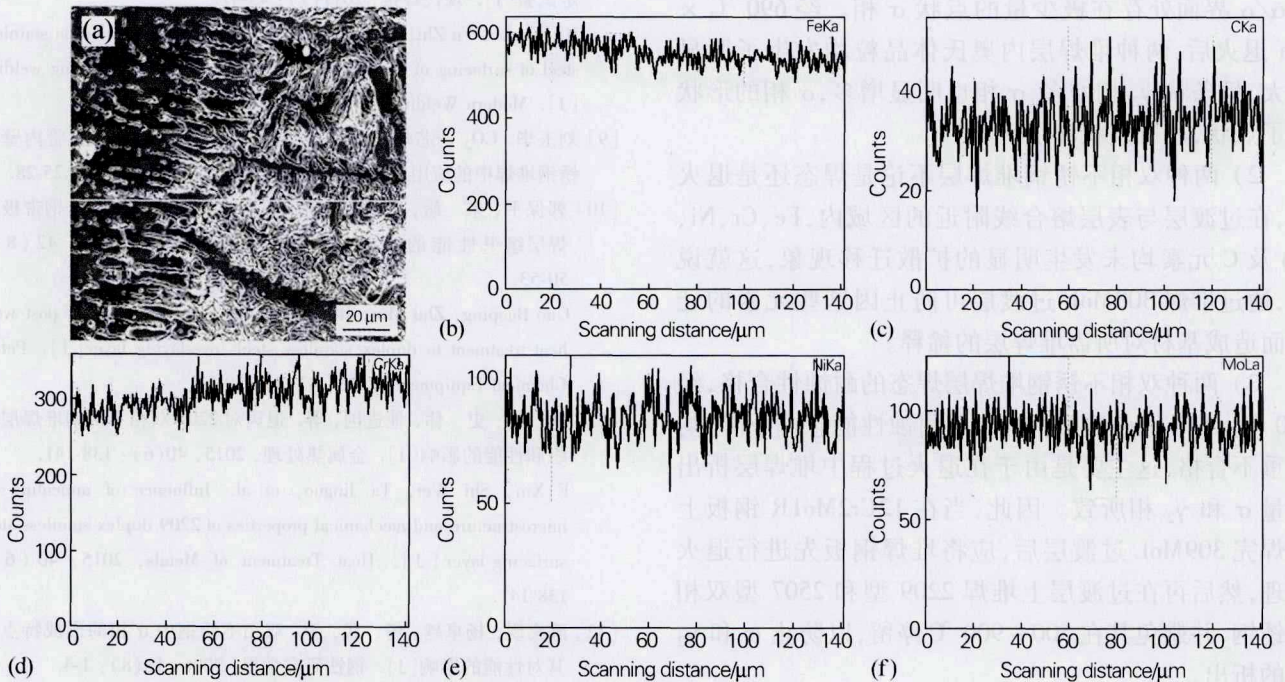


图 6 4LS 试样过渡层与表层熔合线附近 EDS 线扫描分析

Fig. 6 EDS line scan analysis of the area near fusion line between surface layer and transition layer of the 4LS sample

(a) SEM 形貌(SEM morphology); (b) Fe; (c) C; (d) Cr; (e) Ni; (f) Mo

在,即通过堆焊 309MoL 过渡层可防止因 C 及其他合金元素的迁移而造成基材对所需堆焊层的稀释。

2.3 耐蚀性分析

将双相不锈钢堆焊试板表层加工成 30 mm ×

15 mm × 5 mm 的试样,依据标准 ASTM A923-06 C 法对其进行三氯化铁腐蚀试验,结果见表 5。由表 5 可见,只有焊态试样的耐蚀性合格,经 690 °C × 8 h 退火处理的试样耐蚀性能急剧下降,均严重不合格。这主

要是由于在退火过程中堆焊表层析出大量 σ 和 γ_2 相所致。由表5还可发现,4L试样堆焊表层(2507型)比3L试样堆焊表层(2209型)的耐蚀性更好一点,而经690℃×8h退火后4LS却比3LS试样堆焊表层的耐蚀性更差一些。将图2(a,b)分别与图2(c,d)相比后可以发现,3L试样堆焊表层内 σ 和 γ_2 相比4L试样多,而3LS试样堆焊表层内 σ 和 γ_2 相却比4LS试样少,这可能是出现上述现象的主要原因。

表5 试验堆焊表层腐蚀速率($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)
Table 5 Corrosion rate of the tested surfaced layers ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)

3L	3LS	4L	4LS	标准 ASTM A923-06 C 合格指标
3.70	4238	1.54	5037	≤10

3 结论

1) 采用药芯焊丝 CO_2 气体保护堆焊方法获得的2209型和2507型双相不锈钢堆焊层均主要由铁素体 α 和魏氏体状奥氏体 γ 组成,而在 α 晶内及 α/γ 界面处还存在少量细条状的二次奥氏体 γ_2 ,同时还在 α/γ 、 α/α 界面处存在极少量的点状 σ 相。经690℃×8h退火后,两种堆焊层内奥氏体晶粒均发生了明显长大,且条状 γ_2 相增多, σ 相也明显增多, σ 相的形状除了点状,还有条状和块状。

2) 两种双相不锈钢堆焊层不论是焊态还是退火态,在过渡层与表层熔合线附近的区域内,Fe、Cr、Ni、Mo及C元素均未发生明显的扩散迁移现象,这就说明,通过堆焊309MoL过渡层可防止因这些元素的迁移而造成基材对所需堆焊层的稀释。

3) 两种双相不锈钢堆焊层焊态的耐蚀性合格,经690℃×8h退火后两种堆焊层耐蚀性能急剧下降,均严重不合格,这主要是由于在退火过程中堆焊层析出大量 σ 和 γ_2 相所致。因此,当在12Cr2Mo1R钢板上堆焊完309MoL过渡层后,应将堆焊钢板先进行退火处理,然后再在过渡层上堆焊2209型和2507型双相不锈钢,并避免其在500~900℃停留,以防止 σ 和 γ_2 相的析出。

参考文献:

[1] 吴 玟. 双相不锈钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
[2] 郭文彬, 王庆红. 双相不锈钢2507堆焊[J]. 中国化工装备, 2011, 13(4): 17-19.
Guo Wenbin, Wang Qinghong. 2507 duplex stainless steel surfacing [J]. China Chemical Industry Equipment, 2011, 13(4): 17-19.
[3] 潘清泉, 秦大秋, 肖 力, 等. 换热器管板双相不锈钢堆焊及管板与换热管管头焊接[J]. 中国化工装备, 2009, 11(2):

33-36.
Pan Qingquan, Qin Daqiu, Xiao Li, et al. Surfacing on duplex stainless steel tube-plate of heat exchanger and welding on tube-port of heat exchanging tube[J]. China Chemical Industry Equipment, 2009, 11(2): 33-36.
[4] 陈裕川. 现代奥氏体-铁素体双相不锈钢的焊接(一)[J]. 现代焊接, 2011(12): 10-16.
Chen Yuchuan. The welding of modern austenite-ferrite duplex phase stainless steel (I)[J]. Modern Welding, 2011(12): 10-16.
[5] 陈裕川. 现代奥氏体-铁素体双相不锈钢的焊接(二)[J]. 现代焊接, 2012(1): 14-21.
Chen Yuchuan. The welding of modern austenite-ferrite duplex phase stainless steel (II)[J]. Modern Welding, 2012(1): 14-21.
[6] 陈裕川. 现代奥氏体-铁素体双相不锈钢的焊接(三)[J]. 现代焊接, 2012(2): 15-22.
Chen Yuchuan. The welding of modern austenite-ferrite duplex phase stainless steel (III)[J]. Modern Welding, 2012(2): 15-22.
[7] 刘玉华. S31803(SAF2205)双相不锈钢带极堆焊焊接工艺的确定[J]. 现代焊接, 2008(10): 41-43.
Liu Yuhua. Determination of the welding process of S31803(SAF2205) two-phase stainless steel strip surfacing[J]. Modern Welding, 2008(10): 41-43.
[8] 郝峰波, 符 治, 李 晴, 等. CO_2 气保焊药芯焊丝堆焊不锈钢评定试验[J]. 现代焊接, 2011(7): 45-47.
Xi Fengbo, Fu Zhi, Li Qing, et al. Test for the evaluation on stainless steel of surfacing of flux-cored wire used in CO_2 gas shielding welding [J]. Modern Welding, 2011(7): 45-47.
[9] 刘玉华. CO_2 药芯焊丝气保焊(FCAW)在加氢反应器接管内壁不锈钢堆焊中的应用[J]. 金属加工(热加工), 2009(12): 25-28.
[10] 郭保平, 朱 敏, 任世宏, 等. 焊后热处理对双相不锈钢带极堆焊层组织性能的影响[J]. 石油化工设备, 2013, 42(8): 50-53.
Guo Baoping, Zhu Min, Ren Shihong, et al. Influence of post weld heat treatment to duplex stainless steels overlaying layer[J]. Petro-Chemical Equipment, 2013, 42(8): 50-53.
[11] 俄 馨, 史 伟, 他进国, 等. 退火对2209双相不锈钢堆焊层组织和性能的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(6): 138-141.
E Xin, Shi Wei, Ta Jinguo, et al. Influence of annealing on microstructure and mechanical properties of 2209 duplex stainless steel surfacing layer [J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(6): 138-141.
[12] 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.
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.
[13] Ramirez A J, Lippold J C, Brandi S D. The relationship between chromium nitride and secondary austenite precipitation in duplex stainless steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34(8): 1575-1597.
[14] Lippold J C, Kotecki D J. 不锈钢焊接冶金学及焊接性[M]. 陈剑虹, 译. 北京: 机械工业出版社, 2008.