

# Research on the Effect of Ni Content on Microstructure and Properties of Hyper Duplex Stainless Steel S32707

Binbin Zhang\*, Shucui Zhang, Jingxi Wu, Pengfei Chang, Sipeng Fan, Zhixing Li, Zhouhua Jiang

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: \*binbin\_z12@163.com

Received: Apr. 29<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 21<sup>st</sup>, 2018; published: May 28<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

In this paper, the effect of Ni content on microstructure, phase ratio, corrosion resistance and mechanical property of hyper duplex stainless steel S32707 was researched using metallographic digital microscope, scanning electron microscope, electrochemical workstation, and electronic universal tensile testing machine. The related mechanism is clarified. The result indicates that, with the increase of Ni content, the ferrite phase content gradually decreases, the pitting corrosion resistance slightly increases, the tensile strength and yield strength gradually decrease, and the elongation increases first and then decreases. When the amount of Ni is added to 7.0%, S32707 has the best comprehensive mechanical property.

## Keywords

Ni Content, Hyper Duplex Stainless Steel, S32707, Microstructure, Corrosion Resistance, Mechanical Property

# Ni含量对特超级双相不锈钢S32707组织与性能的影响研究

张彬彬\*, 张树才, 吴敬玺, 常朋飞, 范思鹏, 李志兴, 姜周华

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳  
Email: \*binbin\_z12@163.com

收稿日期: 2018年4月29日; 录用日期: 2018年5月21日; 发布日期: 2018年5月28日

\*通讯作者。

文章引用: 张彬彬, 张树才, 吴敬玺, 常朋飞, 范思鹏, 李志兴, 姜周华. Ni含量对特超级双相不锈钢 S32707 组织与性能的影响研究[J]. 冶金工程, 2018, 5(2): 39-46. DOI: 10.12677/meng.2018.52006

## 摘要

本文利用金相数码显微镜、扫描电镜、电化学工作站、电子万能拉伸试验机等测试手段,研究了Ni含量对特超级双相不锈钢S32707的微观组织、相比比例、耐点蚀性能和力学性能的影响规律,阐明了Ni含量对钢组织和性能的影响机理。结果表明:随着Ni含量的增加,铁素体含量逐渐减少,耐点蚀性能略微增强,抗拉强度和屈服强度均逐渐减小,延伸率先增加后减小。当Ni含量为7.0%时,S32707的综合力学性能最好。

## 关键词

Ni含量, 特超级双相不锈钢, S32707, 组织, 腐蚀性能, 力学性能

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

超级双相不锈钢具有十分优异的耐腐蚀性能和力学性能,广泛应用于发电厂、海洋建筑、海水淡化等极端苛刻的服役环境中[1] [2] [3]。然而,随着现代工业的发展,超级双相不锈钢越来越难以满足高温、高压、高氯离子、强酸性等极端苛刻的服役环境。为了满足这一需求,合金含量更高、耐蚀和力学性能更加优异的特超级双相不锈钢受到越来越多的关注[4] [5]。

目前,国内外学者对特超级双相不锈钢进行了大量的研究和报道。Zhang 等人[6]研究了 S32707 时效析出行为及相转变机制,发现该钢的鼻尖温度为 950℃,主要析出相为  $\sigma$  相和  $\text{Cr}_2\text{N}$ 。黄盛等人[7] [8]发现特超级双相不锈钢 00Cr27Ni7Mo5N 在 1100℃固溶处理时展现出最佳的耐腐蚀性能和力学性能。Jeon 等人[9]探索了稀土 Ce 对 27Cr-7Ni 特超级双相不锈钢析出相和耐腐蚀性能的影响,结果表明 Ce 能显著降低钢中  $\sigma$  相的数量,提高钢的耐晶间腐蚀性能。另外, Kim 等人[10]发现 Ce 能提高 27Cr-7Ni 特超级双相不锈钢的强度,但对冲击韧性无明显影响。然而,这些研究仅局限于时效析出行为或稀土 Ce 对钢耐腐蚀性能和力学性能的影响等方面,关于合金元素对特超级双相不锈钢组织和性能的影响研究还鲜有报道。

因此,本文利用金相显微镜、扫描电镜、电化学工作站、电子万能拉伸试验机等测试手段,研究 Ni 含量对特超级双相不锈钢 S32707 的微观组织、相比比例、耐点蚀性能和力学性能的影响规律,阐明影响机理,从而为该钢的合金成分优化设计及工业化应用提供理论依据。

## 2. 实验材料与方法

不同 Ni 含量的 S32707 采用 25 kg 真空感应炉熔炼,经热锻、热轧制备成 5 mm 厚的板材,其化学成分如表 1 所示。为了获得等体积分数的铁素体( $\alpha$ )相和奥氏体( $\gamma$ )相,将热轧板在 1200℃固溶处理 1 h 后水淬。固溶处理后的试样在砂纸上湿磨到 2000 目后抛光,采用 30%的 KOH 溶液对抛光试样进行电解腐蚀,电压为 5 V,电解时间为 2~10 s。利用 Olympus DSX510 金相数码显微镜观察腐蚀后试样的微观组织形貌,并用 OLYCIA M3 软件统计铁素体和奥氏体相的比例,每组试样统计 5 次取平均值。采用 Gamry Reference 600 电化学工作站进行开路电位和电化学阻抗谱测试,腐蚀溶液均选用 2 倍模拟海水,其化学成分如表 2

**Table 1.** Chemical composition of S32707 with different Ni content (wt.%)**表 1.** 不同 Ni 含量 S32707 的化学成分(wt.%)

	C	Cr	Ni	Mo	N	P	S	Mn	Cu	Co	Si	Fe
S32707-Ni5.5	0.014	27.12	5.48	4.74	0.38	0.0051	0.0006	1.05	0.87	1.02	0.43	Bal.
S32707-Ni7.0	0.013	27.08	6.95	4.76	0.38	0.0044	0.0007	1.02	0.89	0.99	0.44	Bal.
S32707-Ni9.0	0.015	27.03	8.98	4.83	0.38	0.0051	0.0007	1.08	0.88	1.02	0.45	Bal.

**Table 2.** Chemical composition of 2 times simulated seawater solutions**表 2.** 2 倍模拟海水溶液的化学成分(g·L<sup>-1</sup>)

NaCl	MgCl <sub>2</sub>	NaSO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	KCl	NaHCO <sub>3</sub>	KBr	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	SrCl <sub>2</sub>	NaF
49.06	10.40	8.18	2.32	1.39	0.40	0.20	0.054	0.050	0.006

所示,测试温度为 60℃。参照 ASTM-E8-13a《Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials》标准进行室温拉伸实验,实验在 CMT-10(T)型微机控制电子万能(拉力)试验机上进行,横梁移动速度为 2 mm/min,实验结束后用 Ultra Plus 型场发射扫描电子显微镜观察试样的断口形貌。

### 3. 实验结果与分析

#### 3.1. Ni 含量对 $\alpha$ 与 $\gamma$ 相比例的影响

图 1 为不同 Ni 含量 S32707 固溶处理后的金相组织,其中黑色相为  $\alpha$  相,灰白色相为  $\gamma$  相。可以看出,随着 Ni 含量的升高, $\alpha$  相的比例明显增大。通过统计两相比例发现(结果如图 2 所示),Ni 含量为 5.5% 时, $\alpha$  相比例为 56.8%, $\gamma$  相比例为 43.2%;当 Ni 含量增加至 7.0% 时, $\alpha$  相比例降低至 50.2%, $\gamma$  相比例提高到 49.8%,两相比例接近 1:1;当 Ni 含量进一步提升为 9.0% 时, $\alpha$  相比例降低至 38.3%, $\gamma$  相比例高达 61.7%。同时可以看出,随着 Ni 含量的增加, $\alpha$  相比例呈现线性降低的规律。这是因为 Ni 是奥氏体形成元素,Ni 含量提高可显著增加钢中  $\gamma$  相的数量。

#### 3.2. Ni 含量对耐点蚀性能的影响

图 3 为不同 Ni 含量 S32707 在 2 倍模拟海水中开路电位随时间的变化曲线。可以看出,三个试样的开路电位均随时间发生正移,这是由于电极表面在空气中生成的氧化膜与模拟海水发生反应而变厚。随着时间延长,氧化膜厚度不断增加,直至达到稳定[11]。同时,高的 Cr、Mo、N 含量也是导致开路电位升高的原因。高的 Cr 含量有利于金属表面钝化,Mo 可促进内层钝化膜富集 Cr 氧化物[12],N 能使内层钝化膜进一步富 Mo。Cr、Mo、N 的协同作用提高钝化膜的稳定性和致密性,从而使开路电位升高[13]。由图 3 还可以看出,开路电位随 Ni 含量的升高而增大,这是由于提高 Ni 含量可促进金属表面钝化膜的生长[14],导致其开路电位正移。

图 4 是不同 Ni 含量 S32707 在 2 倍模拟海水溶液中的电化学阻抗谱。可以看出,Nyquist 图(图 4(a))为未完成的容抗弧,且容抗弧半径随 Ni 含量的升高而增大,说明 Ni 可提高 S32707 耐腐蚀性能。由 Bode 图(图 4(b))可知,在极高频区阻抗模值表征溶液的电阻,由于溶液成分及温度均恒定,因此溶液的电阻基本保持不变,极高频区所呈现的规律几乎相同。在极低频区,阻抗模值反映电极的极化阻抗,随 Ni 含量升高,S32707 的极化阻抗略微增加,表明钝化膜的稳定性增强,腐蚀速率减小。说明 Ni 含量的增加使 S32707 的耐蚀性提高,与开路电位的结果一致。这主要是因为 Ni 氧化物在钝化膜中富集有利于提高钝化膜的稳定性和致密性,从而提高钢的耐腐蚀性能[14][15][16]。同时可以看出,阻抗角在不同电位下的

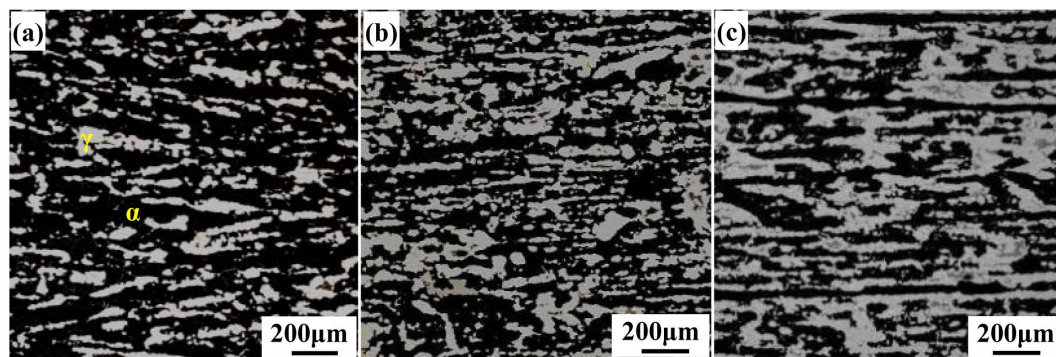


Figure 1. Microstructure of S32707 with different Ni content: (a) Ni5.5, (b) Ni7.0, (c) Ni9.0

图 1. 不同 Ni 含量 S32707 的金相组织: (a) Ni5.5, (b) Ni7.0, (c) Ni9.0

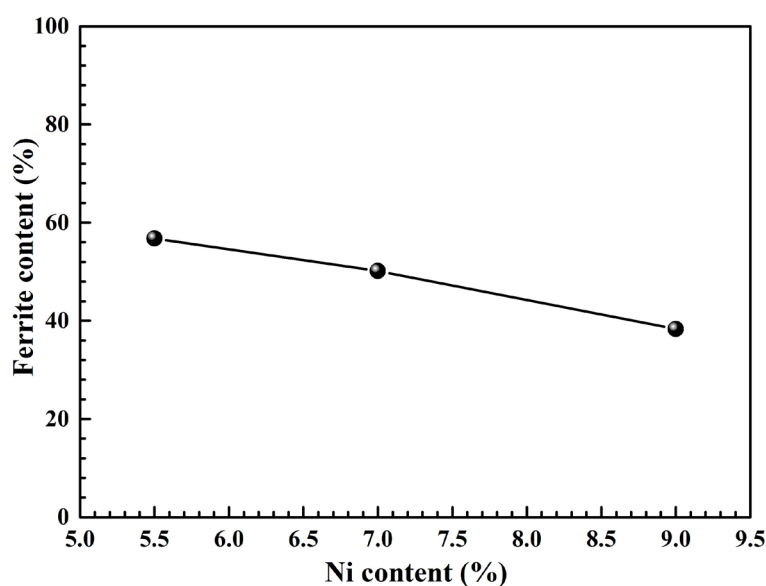


Figure 2. The  $\alpha$  phase content in the microstructure of S32707 with different Ni content

图 2. 不同 Ni 含量 S32707 金相组织中的  $\alpha$  相含量

阻抗谱中始终小于  $90^\circ$ ，这与理想电容特征不同，因此等效电路中需要引入常相位角原件(CPE) [17]。研究认为，这种背离理想电容特征的原因包括：表面异质性、夹杂物、缺陷、晶界、吸附物以等。CPE 的阻抗  $Z_{CPE}$  为：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q}(j\omega)^{-n}$$

其中， $Q$  为 CPE 电容， $\omega$  为角频率(rad/s)， $j$  为虚数单位( $j^2 = -1$ )， $n$  为 CPE 指数。

采用图 5 中电路可以拟合不同 Ni 含量 S32707 在模拟海水环境中电化学阻抗谱的相关参数，结果列于表 3 中，各元件的误差均小于 10%。电路总阻抗值  $Z_{total}$  为：

$$Z_{total} = R_{sol} + \left( Q_1 (j\omega)^{n_1} + \frac{1 + R_2 Q_2 (j\omega)^{n_2}}{R_1 + R_2 + R_1 R_2 (j\omega)^{n_2}} \right)^{-1}$$

其中， $R_{sol}$  为电解质溶液电阻； $R_1$  为钝化膜电阻； $Q_1$  为双电层电容； $R_2$  为极化电阻； $Q_2$  为内层钝化膜电容。

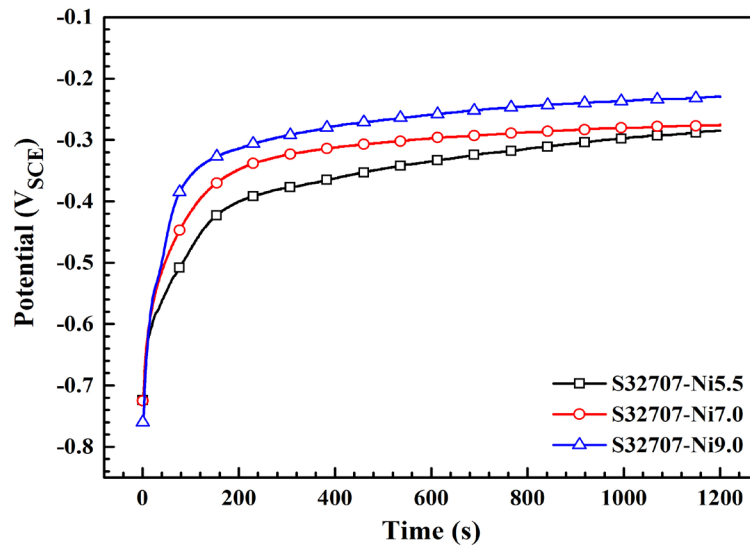


Figure 3. Evolution of the open circuit potential with time for S32707 in simulated seawater solutions

图3. 不同 Ni 含量 S32707 在 2 倍模拟海水溶液中的开路电位随时间的变化曲线

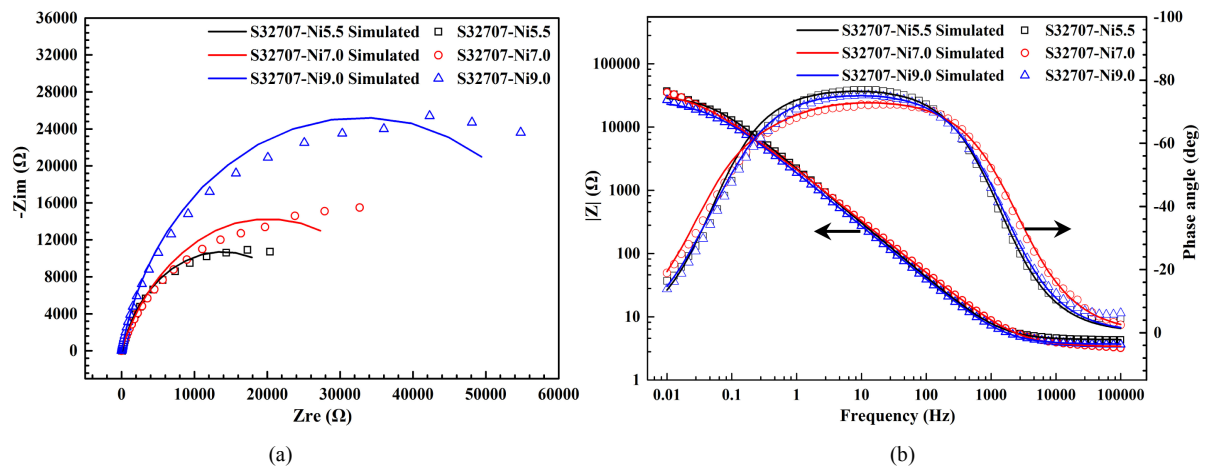


Figure 4. EIS for S32707 with different Ni content in simulated seawater solutions: (a) Nyquist plots; (b) Bode plots

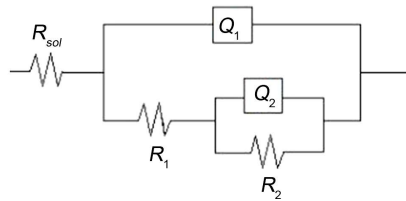
图4. 不同 Ni 含量的 S32707 在模拟海水溶液中的电化学阻抗谱: (a)尼奎斯特图; (b)波特图

根据等效电路拟合结果(表 3),  $R_1$  和  $R_2$  均随 Ni 含量升高而增大, 说明 Ni 可降低钝化膜的电导率, 增加钝化膜的厚度, 从而提高钢的耐腐蚀性能[18]。

### 3.3. Ni 含量对拉伸性能的影响

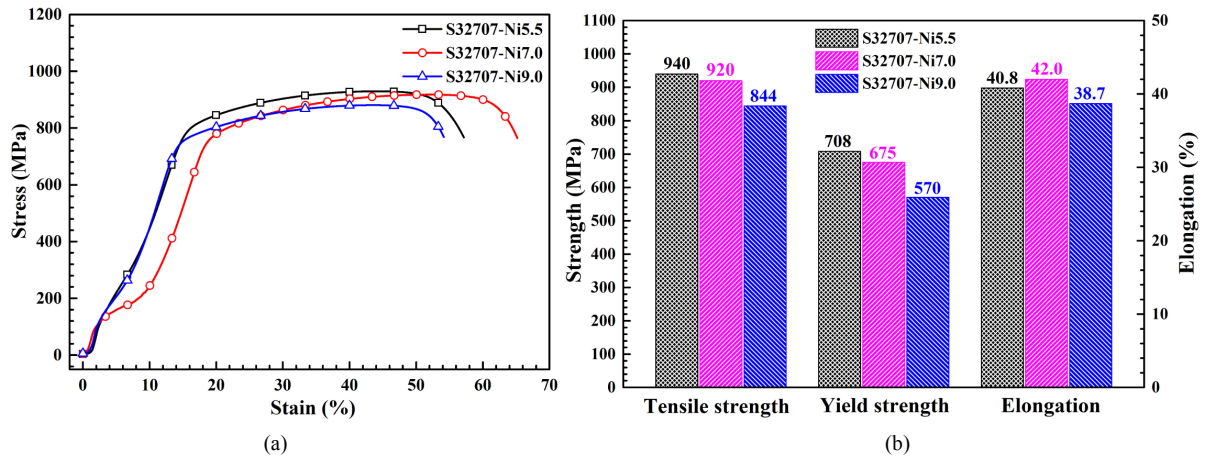
图 6 为不同 Ni 含量 S32707 的室温拉伸结果。从应力 - 应变曲线(图 6(a))可以看出, 所有试样均经历弹性变形、塑性变形、加工硬化和断裂四个典型过程, 并且塑性变形和加工硬化阶段非常明显。应力 - 应变曲线都存在明显的最高点, 说明试样达到抗拉强度时开始发生颈缩, 颈缩前均匀塑性变形过程占主导, 颈缩后集中变形所占比例很小, 说明不同 Ni 含量 S32707 均具有良好的塑性变形能力。根据图 6(b)可以看出, 试样的抗拉强度和屈服强度均随着 Ni 含量的增加逐渐减小, 而延伸率先增加后减小。Ni5.5 的抗拉强度比 Ni7.0 和 Ni9.0 的分别高 20 MPa 和 96 MPa, 屈服强度分别高 33 MPa 和 138 MPa, Ni7.0 的





**Figure 5.** Equivalent circuit of EIS used for S32707 in simulated seawater solutions

**图 5.** S32707 在模拟海水溶液中电化学阻抗谱的等效电路



**Figure 6.** Tensile results of S32707 with different Ni content at room temperature: (a) stress-strain curve; (b) tensile strength, yield strength and elongation

**图 6.** 不同 Ni 含量 S32707 的室温拉伸结果: (a)应力 - 应变曲线; (b)抗拉强度, 屈服强度和延伸率

**Table 3.** Equivalent circuit parameters for S32707 in simulated seawater solutions

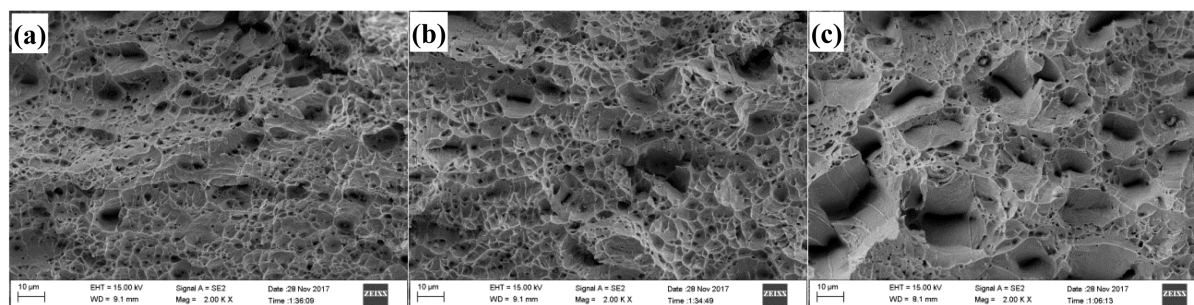
**表 3.** S32707 在模拟海水溶液中的等效电路拟合结果

	$R_{sol}$	$Q_1$	$R_1$	$Q_2$	$R_2$
S32707-Ni5.5	4.344	$7.64 \times 10^{-5}$	$2.320 \times 10^4$	$1.533 \times 10^{-3}$	$3.610 \times 10^4$
S32707-Ni7.0	3.386	$1.14 \times 10^{-4}$	$2.950 \times 10^4$	$4.149 \times 10^{-5}$	$3.962 \times 10^4$
S32707-Ni9.0	3.683	$5.87 \times 10^{-5}$	$3.095 \times 10^4$	$8.781 \times 10^{-5}$	$4.369 \times 10^4$

延伸率最高, 值为 42.0%。

图 7 为不同 Ni 含量 S32707 的拉伸断口形貌。可以看出, 所有试样的拉伸断口均存在大量韧窝, 说明钢具有良好的韧性, 断裂方式为韧性断裂。另外, 通过对比可以看出, Ni7.0 钢韧窝数量明显大于另外两种 Ni 含量的钢, 并且其韧窝大小较均匀。Ni9.0 钢韧窝数量最少, 解理面较多, 说明当 Ni 含量为 7.0% 时, S32707 的塑性最好, 断口形貌特征与拉伸实验结果一致。

对于铁素体奥氏体双相不锈钢,  $\alpha$  为强硬相,  $\gamma$  为塑韧相。Ni 元素是  $\gamma$  的主要形成元素, 随着 Ni 含量的增加, 更多的 Ni 扩散进入  $\alpha$  中, 使部分的  $\alpha$  转化为  $\gamma$ , 即  $\alpha$  逐渐减少, 因此 Ni 含量升高导致钢的强度降低。又因为 Ni 是提高钢韧性最有效的元素, 因此当 Ni 含量增加到 7.0% 时延伸率增加了 1.2%, 但进一步增加 Ni 含量其延伸率反而下降, 这是由于进一步提高 Ni 含量导致两相比比例失调, 从而造成延伸率降低[19], 由图 2 可知, 当 Ni 含量为 9% 时,  $\alpha$  和  $\gamma$  相比比例分别为 38.3% 和 61.7%。通过对比三种 Ni 含量的钢可以发现, Ni7.0 钢强度较高, 延伸率最好, 具有最佳的综合力学性能。



**Figure 7.** Tensile fracture morphology of S32707 with different Ni content: (a) Ni5.5; (b) Ni7.0; (c) Ni9.0

**图 7.** 不同 Ni 含量 S32707 的拉伸断口形貌: (a) Ni5.5; (b) Ni7.0; (c) Ni9.0

#### 4. 结论

1) 随着 Ni 含量的升高, S32707 中  $\alpha$  含量降低而  $\gamma$  含量升高, Ni 含量为 7.0% 时, 两相比接近 1:1。

2) 在模拟海水环境中, 随着 Ni 含量的增加, 开路电位逐渐增加, 点蚀电位逐渐增大但增幅较小, 极化阻抗逐渐增加, 钢的耐点蚀性能逐渐增强。

3) 随着 Ni 含量的增加, 钢的抗拉强度和屈服强度均逐渐减小, 延伸率先增加后减小。Ni7.0 钢强度较高, 延伸率最好, 具有最佳的综合力学性能。

#### 基金项目

国家自然科学基金面上项目(51774074), 沈阳市双百工程(重大科技成果转化)(Z17-5-003)。

#### 参考文献

- [1] Hong, J.F., Han, D., Tan, H., Li, J. and Jiang, Y.M. (2013) Evaluation of Aged Duplex Stainless Steel UNS S32750 Susceptibility to Intergranular Corrosion by Optimized Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Method. *Corrosion Science*, **68**, 249-255. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.11.024>
- [2] Lo, K.H., Shek, C.H. and Lai, J.K.L. (2009) Recent Developments in Stainless Steels. *Materials Science and Engineering R*, **65**, 39-104. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.03.001>
- [3] Sato, Y.S., Nelson, T.W., Sterling, C.J., Steelc, R.J. and Pettersson, C.O. (2005) Microstructure and Mechanical Properties of Friction Stir Welded SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Engineering A*, **397**, 376-384. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.054>
- [4] Kim, S.T., Lee, I.S., Kim, J.S., Jang, S.H., Park, Y.S., Kim, K.T. and Kim, Y.S. (2012) Investigation of the Localized Corrosion Associated with Phase Transformation of Tube-to-tube Sheet Welds of Hyper Duplex Stainless Steel in Acidified Chloride Environments. *Corrosion Science*, **64**, 164-173. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.07.014>
- [5] Kim, H.J., Jeon, S.H., Kim, S.T. and Park, Y.S. (2015) Influence of the Shielding Gas Composition on the Passive Film and Erosion Corrosion of Tube-to-tube Sheet Welds of Hyper Duplex Stainless Steel. *Corrosion Science*, **91**, 140-150. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.014>
- [6] Zhang, B.B., Jiang, Z.H., Li, H.B., Zhang, S.C. Feng, H. and Li, H. (2017) Precipitation Behavior and Phase Transformation of Hyper Duplex Stainless Steel UNS S32707 at Nose Temperature. *Materials Characterization*, **129**, 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.04.018>
- [7] 黄盛, 宋志刚, 郑文杰, 尹建成. 固溶处理温度对 00Cr27Ni7Mo5N 不锈钢组织及腐蚀性能的影响[J]. 金属热处理, 2011, 36(12): 44-49.
- [8] 黄盛, 宋志刚, 郑文杰, 尹建成. 固溶处理对 00Cr27Ni7Mo5N 不锈钢的组织及力学性能的影响[J]. 钢铁, 2011, 46(12): 71-75.
- [9] Jeon, S.H., Hur, D.H., Kim, H.J. and Park, Y.S. (2015) Effect of Ce Addition on the Precipitation of Deleterious Phases and the Associated Intergranular Corrosion Resistance of 27Cr-7Ni Hyper Duplex Stainless Steels. *Corrosion Science*, **90**, 313-322. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.018>
- [10] Kim, S.M., Kim, J.S., Kim, K.T. Park, K.T. and Lee, C.S. (2013) Effect of Ce Addition on Secondary Phase Transfor-

mation and Mechanical Properties of 27Cr-7Ni Hyper Duplex Stainless Steels. *Metallurgical and Materials Transactions A*, **573**, 27-36.

- [11] Cerdan, C.E., Tamarit, E.B. and Garcia, D.M. (2013) Effect of Temperature on Passive Film Formation of UNS N08031 Cr-Ni Alloy in Phosphoric Acid Contaminated with Different Aggressive Anions. *Electrochimica Acta*, **111**, 552-561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.08.040>
- [12] Munoz, A.I., Anton, J.G. and Guinon, J.L.(2006) Effects of Solution Temperature on Localized Corrosion of High Nickel Content Stainless Steels and Nickel in Chromated LiBr Solution. *Corrosion Science*, **48**, 3349-3374. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.11.010>
- [13] Palit, G.C., Kain, V. and Gadiyar, H.S. (1993) Electrochemical Investigations of Pitting Corrosion in Nitrogen-Bearing Type 316LN Stainless Steel. *Corrosion*, **49**, 977-991. <https://doi.org/10.5006/1.3316025>
- [14] Ma, X.H., Zhang, L., Yang, X.H, Li, Q. and Huang, Y.D. (2015) Effect of Ni Addition on Corrosion Resistance of FePC Bulk Glassy Alloy. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **50**, 433-437. <https://doi.org/10.1179/1743278214Y.0000000242>
- [15] 刘芮. 不同 Ni 含量的耐候钢在模拟高湿热海洋环境下的腐蚀行为研究[D]: [硕士学位论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2015.
- [16] Wen, C., Tian, Y.W., Wang, G., Hu, Y.Z. and Deng, P.C. (2016) The Influence of Nickel on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel in a Cyclic Wet-dry Condition. *International Journal of Electrochemical Science*, **11**, 4161-4173. <https://doi.org/10.20964/110148>
- [17] Fu, Y., Wu, X.Q. and Han, E.H. (2009) Effects of Cold Work and Sensitization Treatment on the Corrosion Resistance of High Nitrogen Stainless Steel in Chloride Solutions. *Electrochimica Acta*, **54**, 1618-1629. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.09.053>
- [18] 冯浩. 高钼高氮超级奥氏体不锈钢在典型极端环境中的腐蚀行为研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2014.
- [19] 齐美欢, 任淑彬, 张公桢, 祁进坤, 曲选辉. 固溶处理对热等静压 SAF3207 的组织与性能影响[J]. 粉末冶金技术, 2017, 35(5): 328-334.

#### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2373-1478, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [meng@hanspub.org](mailto:meng@hanspub.org)