

第八届全国不锈钢年会

# 不锈钢论文集

71-53

中国



## 前 言

中国金属学会特殊钢学会不锈钢学术委员会第八届不锈钢年会定于今年下半年在太原召开。这本《不锈钢论文集》是我们为这次会议组织编辑出版的会议论文汇编。

《论文集》共收集来自各研究院所、院校、钢厂的学术论文45篇。这些论文是继第七届年会后两年来不锈钢生产、科研领域的技术工作总结和研究成果，基本上反映了这段时间内我国不锈钢的发展状况。

这两年期间，不锈钢战线上的广大科研、工程技术人员立足国情，敢于向世界先进水平挑战，无论是在不锈钢的精炼、轧材质量的提高、热处理工艺的改进、腐蚀机理的研究以及新型不锈钢的开发方面都取得了丰硕的成果。因此，我们相信该《论文集》一定能起到总结过去经验、指导今后工作的作用。

受不锈钢学术委员会委托，太原钢铁公司承担了《论文集》的编辑、出版工作。在《论文集》编辑过程中，对原稿进行了多次审改，全体编辑人员作了大量而细致的工作。在此，不锈钢学术委员会对太原钢铁公司参与此项工作的全体编辑人员和有关专家表示深深的感谢。

在《论文集》编辑过程中，限于篇幅，我们对一些文章作了删减，其中有一部分论文只登出摘要。由于时间仓促，错误之处在所难免，恳请批评指正

锈钢学术委员会

1990年9月

# 目 录

1. 高氮钢领域的现状及其发展方向·····上海钢研所	瞿天才等 ( 1 )
2. 超低碳高铬双相耐蚀不锈钢·····上海钢研所	顾菊方 ( 9 )
3. 自行车辐条用新型不锈钢—1Cr16Mn5Ni4N ( ZF ) ·····上海钢研所	李修章 ( 15 )
4. 耐湿法磷酸用CCA—1奥氏体不锈钢的研究 ·····冶金部钢研总院	杨长强等 ( 21 )
5. 彩色显象管用弹簧不锈钢S59S1带材的研制·····太钢	郭培文 ( 30 )
6. 大电炉水冷氧枪的研制及在不锈钢冶炼上的应用·····太钢	高宏民 ( 37 )
7. 1Cr13 碳含量中下限控制工艺研究·····太钢	程瑞银等 ( 41 )
8. 铬精矿块直接合金化冶炼不锈钢工业性试验·····上钢三厂	夏金刚等 ( 47 )
9. 18—8型不锈钢冶炼中硅锰铝铁复合脱氧剂的 脱氧原理及其应用效果·····上钢三厂	卢良士 ( 56 )
10. 提高0Cr19Ni9连铸坯铬镍比工艺研究·····太钢	单家富等 ( 61 )
11. HB—40钢包炉冶炼超低碳不锈钢工艺的开发和实践·····	上钢五厂 ( 67 )
12. 用VOD法精炼电热NiCr合金的研究·····大连钢厂	庄亚昆等 ( 73 )
13. VOD炉以氮代氩工艺研究·····上海钢研所	赵钧良等 ( 77 )
14. VOD炉冶炼不锈钢的实践 ——关于喷射泵抽气能力和温度控制的探讨·····大冶钢厂	杨 凡等 ( 82 )
15. 连铸1Cr18Ni9Ti生产工艺研究·····太钢	郭家琪等 ( 88 )
19. 1Cr18Ni9Ti无氧化保护浇注工艺研究·····太钢	韩载华等 ( 102 )
17. 不锈钢中残余元素的危害和去除·····重特	王 玉等 ( 109 )
18. 天生桥电站用0Cr16Ni5Mo低碳不锈钢 大型铸件的研究·····抚钢	陈慧珍等 ( 115 )
19. 不锈钢连铸板坯热轧中板工艺的研究·····上钢三厂	沈国雄 ( 121 )
20. Cr17型铁素体不锈钢薄板皱纹现象的研究 ·····冶金部钢研总院 上 钢 三 厂	王向军等 ( 126 ) 伍玉珍
21. 一种高强度奥氏体不锈钢的性能·····中科院金属所	邓庆洲等 ( 133 )
22. 钢中非金属夹杂物对铬不锈钢耐锈性能影响的探讨 ·····大连钢厂	丛家骅等 ( 140 )
23. 1Cr18Ni9Ti热处理固溶温度对晶界腐蚀 性能和硬度的影响·····上钢三厂	曹其英等 ( 143 )

24. 1Cr18Ni9Ti化学成分配置对晶间腐蚀性能的影响 .....上钢三厂	曾其英等 (149)
25. 内燃机阀门钢高温硫化腐蚀研究.....冶金部钢研总院	林肇杰等 (154)
26. 4Cr10Si2Mo气阀钢网状裂纹成因的研究 .....冶金部钢研总院	程世长等 (160)
27. 氮元素对25—6Mo3型双相不锈钢 耐蚀作用机理的研究.....北京化工学院 冶金部钢研总院	崔教林等 (170) 吴 玫
28. 氮对奥氏体不锈钢耐点蚀性能的影响及机理探讨 .....冶金部钢研总院	黄 敏等 (177)
29. 锰对18—8型奥氏体不锈钢耐点蚀性能 和冷加工性能的影响.....冶金部钢研总院 上 钢 三 厂	元 芳等 (186) 薛立干
30. 影响不锈钢表面质量的夹杂行为探讨.....上钢三厂	王润生等 (195)
31. 尿素高压设备用休氏法腐蚀检验方法的探讨.....大连钢厂	邱立平等 (203)
32. 18—8奥氏体不锈钢的晶间腐蚀评价 方法(EPR)的探讨.....冶金部钢研总院	刘 斌 (210)
33. 奥氏体不锈钢中氮合金化的价电子理论研究 .....上海钢研所	葛红林等 (216)
34. 不锈钢在电子照相机国产化中的应用研究.....上海钢研所	王秉建等 (220)
35. 提高0Cr19Ni9铸锭中板材铬镍比工艺研究(摘要).....太钢	单家富等 (225)
36. 用碳化硅作脱氧剂冶炼18—8型不锈钢的探讨(摘要) .....大连钢厂	吴安民等 (225)
37. 真空感应炉加氮工业的研究(摘要).....上钢五厂	章锦芝 (226)
38. 微量元素钨、钼对1Cr18Ni9Ti热加工塑性 的影响(摘要).....太钢	孙振宏等 (226)
39. 改进冷轧工艺提高不锈钢管成材率(摘要).....江西钢厂	肖祥光 (226)
40. 不锈钢焊管用高硬度耐磨铜合金轧辊的研制(摘要).....太钢	王吉和等 (227)
41. 1Cr21Ni5Ti双相不锈钢生产工艺特性(摘要).....太钢	孙振宏 (227)
42. 改革1Cr18Ni9Ti $\phi$ 51管材生产工艺、产量、 效益论证(摘要).....抚钢	孙广利 (228)
43. F201新型不锈钢的组织 and 性能研究(摘要).....抚钢	吴世中 (228)
44. N元素对25—6Mo3型双相钢耐孔蚀及缝隙腐蚀性能 影响的研究(摘要).....北京化工学院 冶金部钢研总院	崔教林等 (228) 吴 玫
45. 含钛不锈钢(321型)连铸板坯大型夹杂 (渣)的分析.....太钢	唐恒志等 (229)

# 高氮钢领域的现状及其发展方向

上海钢铁研究所 瞿天才 吴强 夏重如 陈志强

廉价元素氮对钢材各项性能的有益作用正日益为人们所关注,本文根据大量国内外有关资料综述了西德、日本、苏联、保加利亚等国高氮钢的冶炼工艺、现有钢种及其组织性能,并在此基础上提出了今后的研究方向。

## 前 言

早在六十年代以前人们已在实验室中对含氮奥氏体钢和含氮工模具钢进行了研究,研究结果归纳有以下几点:(1)氮能扩大铁基合金的 $\gamma$ 相,降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变温度,亦即提高了 $\gamma$ 相的稳定性;(2)由于形成了以氮饱和的固溶体并析出氮化物或碳氮化物,从而使钢的力学性能大大提高;(3)以氮取代部分碳将大大改善钢的耐蚀性;(4)工模具钢中加入氮将大大提高钢的回火硬度和高温强度。最近的研究表明<sup>[1]</sup>,在奥氏体不锈钢中能采用以氮代镍来节约自然资源,大大降低高合金钢的生产成本。虽然氮加入钢中对性能有诸多有益之处,但由于氮在钢中的极限固溶度极低,限制了其在常规冶炼工艺下的加入量,致使高氮钢的研究在相当程度上仍局限于实验室规模。目前世界各国正致力于研究新的冶炼工艺开发新的含氮廉价钢种,以使高氮钢的大工业生产成为可能。

## 高氮钢的冶炼工艺

Okamoto等以及Frehser和Kubisch在1962年和1963年分别报道了奥氏体钢实验室规模的增压感应炉中进行高氮合金化

研究的情况<sup>[2]</sup>。钢在增压感应炉中进行高氮合金化是通过气相产生作用,在熔融金属和气相之间的界面通过 $\{N_2\} \rightarrow 2[N]$ 反应产生的吸氮取决于系统中的熔体和氮压的接触期和接触面积,但关于用增压感应炉大规模生产高氮钢的情况至今没有什么报道。

在由Patom研究所(Kiev)和Battelle研究所(Ohio)共同发表的文章中叙述了用等离子重熔炉生产高氮高合金钢的情况。其原理也是通过气相实现的,差别在于氮在等离子弧中分离成原子的形式供给液体金属,重熔钢锭中的平均氮含量约为0.6%,相当于Sievert公式的平衡值。然而,无论从横向或纵向上来看,钢锭显示出氮浓度极不均匀,这是由在熔池中熔炼过程的温度波动造成的<sup>[3]</sup>。

最近西德Krupp Forschungsinstitut的研究工作者们利用增压电渣重熔工艺冶炼高氮钢<sup>[3]</sup>。重熔装置是由可拆卸的压力容器组成,其底部配有水冷铜坩埚,顶部有给料装置、安全设备和引入水冷电极棒,均压系统保证水压和气压平衡,以使坩埚不致受压而破坏。其原理与上述两个方法相反,在增压电渣重熔中通过气相并没有产生大量氮合金化,因为液态金属滴停

止的时间极短，不能达到平衡，增氮可以忽略，因此，以固体形态进行重熔过程必须持续添加氮。系统中的压力只用来维持住通过大量合金化进入钢水中的氮压力水平取决于合金的成分和重熔锭中所要求的氮含量。加氮的方式有两种：一种是在重熔过程中以粒状高氮合金，例如  $\text{FeCrN}$  (8~10%N)、 $\text{CrN}$  (4~10%N)、 $\text{MnN}$  (6~10%N) 连续地加入；另一种是以钢制空心外套管和烧结的或铸造的高氮芯组成的组合电极进行重熔。在重熔过程中持续地添加高氮颗粒时，不仅加氮，而且要加一定量的Cr和Mn。考虑到钢锭有着合乎要求的组成，因此电极所含这些合金化元素的百分数要相应地降低，这种工艺已较成功地冶炼了高氮不锈钢。

近年来保加利亚采用反压铸造的工艺方法成功地冶炼了一系列超高氮不锈钢、工具钢、结构钢和一些其它特殊性能的钢，其含氮量可高达1.0%左右。该装置由上下二个压力紧闭室组成，中间由浇铸系统连接，在置于下部氮气高压紧闭室内的熔池中用经过高压渗氮的超高氮铬铁对液态金属进行大量氮合金化熔炼，然后用高压将熔融金属液压入上面的处于氮气高压紧闭室中的模腔内，此模腔上部装有保温帽和调压系统，以保持压力平衡。用此方法冶炼的钢锭氮分布均匀，结构致密，并具有良好的表面质量<sup>3)</sup>。

日本不锈钢公司的一项发明指出<sup>4)</sup>，在VOD精炼时利用底吹压缩空气可有效地进行脱碳并能加氮，同时还促进了对钢液的搅拌效果。当钢中碳降至0.1%以下时，钢液脱碳取决于氧的扩散速度，增加供氧量时就会助长铬的氧化，反而不利于脱碳速度的提高。因此从VOD钢包底部吹入 $\text{O}_2 + \text{N}_2$ 混合气，既有抑制铬氧化的效

果，又能有效地促进钢液脱碳，同时还能达到饱和氮含量，故特别有利于炼高氮不锈钢。

此外，日本神户制钢公司采用KHA工艺生产了高氮粉冶金高速钢，其工艺流程是<sup>5)</sup>：感应炉中的钢水注入漏包，雾化装置将高纯度、高压氮气射入从漏包流下的钢水中。粉末快速凝固并具有细而均匀的颗粒碳化物组织。粉末在氮化炉中加热，而后混合以使其含氮均匀。其后，将粉末装入软钢包套中，抽空并密封。此后，用热等静压将粉末加热并压制到全密度。这样生产的高速钢具有细而均匀的碳化物结构，明显改进了可锻性、热处理性能，并大大改善了各项力学性能。

### 现有钢种及其组织性能

#### 1. 不锈钢

西德 Krupp Forschungsinstitut 的研究工作者利用增压电渣重熔工艺已成功地研制出高氮奥氏体无磁护环钢。他们在 X55MnCr18 4 (标准组成：0.55% C, 0.5% Si, 18.5% Mn,  $\leq 0.05\%$  P,  $\leq 0.015\%$  S, 4.5% Cr, 1.0% Ni, 0.09% N) 中加入 0.3% N 后，其固熔退火状态屈服强度由  $400 \text{ N/mm}^2$  提高至  $600 \text{ N/mm}^2$ ，抗拉强度由  $800 \text{ N/mm}^2$  提高至  $1000 \text{ N/mm}^2$ ；在耐蚀无磁固定环钢 X10CrMn18 18 (标准组成：0.08% C, 0.3% Si, 18.5% Mn, 0.05% P, 0.015% S, 18.5% Cr, 0.55% N) 中氮含量增至 1.14% 时，其屈服强度由  $540 \text{ N/mm}^2$  提高至  $800 \text{ N/mm}^2$ ，抗拉强度由  $830 \text{ N/mm}^2$  提高至  $1140 \text{ N/mm}^2$ ，当经过相当轻微的冷加工后其屈服强度超过  $1350 \text{ N/mm}^2$ ，并且钢锭具有良好的表面光洁度和良好的热成形性，同时氮在横向和纵向上分布均匀<sup>6)</sup>。

最近保加利亚成功地在Fe—Cr—Mn系中加入0.3~1.0%N,以N代Ni,其化学成分如表1所示,在各种腐蚀介质中均

显示出良好的耐腐性能,并提高了其各项力学性能,其中03X18A 11钢力学性能如图1所示<sup>(7)</sup>。

表1 高氮不锈钢化学成分

钢种	C	Mn	Cr	Si	S	P	N	其它
X14A 15	0.12	14.5~16.5	13~15	0.8	0.03	0.045	0.15~0.25	—
06X18A 11	0.06	10.0~12.0	17~19	0.8	0.02	0.035	0.35~1.00	—
03X18A 11	0.03	10.0~12.0	17~19	0.8	0.02	0.035	0.35~1.00	—
06X18A 11 C2	0.08	10.0~12.0	17~19	1.5~2.5	0.02	0.035	0.30~0.80	—
08X18A 11 Ca, Pb	0.08	10.0~12.0	17~19	0.8	0.02	0.030	0.35~1.00	0.02 Ca 0.2 Pb

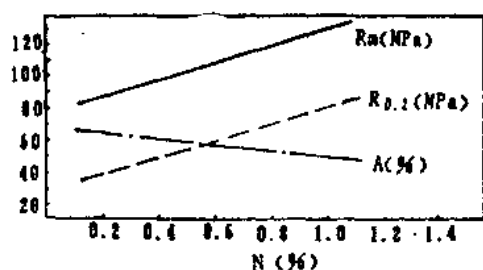


图1 03X18A 11力学性能与含N量的关系

含氮不锈钢板如SUS304LN和316N作为结构材料具有高强度的特点,但在抗湿法处理磷酸的腐蚀方面还不能完全令人满意。作为一种改进,日本钢管公司开发了一种新型奥氏体不锈钢NSL317N。为扩大使用范围,该钢种含有比SUS316L和316LN更多的氮元素(0.15%)和钼元素(3.7%),可用于化工工业的许多方面以及纸浆和造纸工业用容器。其屈服强度提高到330N/mm<sup>2</sup>,抗拉强度提高到321N/mm<sup>2</sup>,减小了对敏化的敏感度,在650℃长时间时效后进行草酸浸试验表明其可抗晶间腐蚀,在50℃以下FeCl<sub>3</sub>溶剂中浸渍24小时的(JISG0578)

试验结果表明耐点蚀性得到改善<sup>(8)</sup>。

美国曾推出商业高氮不锈钢丝Nitronic50,化学成分为0.03% C, 4.92% Mn, 21.6% Cr, 2.19% Mo, 12.5% Ni, 0.24% N, 0.18% Nb, 0.18% V,它已有限地用于海底电缆。D.B.Rayaprou在此基础上将氮含量增加到0.7%,发现固溶的氮提高了拉制时没有塑性损失的钢丝的强度,强度的提高与氮浓度成比例,并且能更好的抑制腐蚀,如果拉丝工艺设计合适,与类似的低氮合金相比,使该钢丝的强度有明显提高<sup>(9)</sup>。

日本特公昭59—5662为防止焊缝区耐蚀性降低曾推出过一种含氮双相不锈钢,由于加氮而使奥氏体相保留在高温热影响区中。但因为氮主要在奥氏体相中固溶,所以含氮双相不锈钢也有热加工性差问题,即是因为奥氏体相与铁素体相在热变形抗力上差异很大,所以在热加工时易于在晶界上产生开裂。为此美国推出新的专利,其化学成分为: <0.03% C, 0.3~2.0% Si, 16~22% Cr, 4~7% Ni, 2~4% Mo, 0.06~0.2% N, <0.005% S,

0.001~0.01%Ca, 并且Ca/S比值不大于1.5, 其余为Fe, 通过将钢中硫和钙含量限制在一定的比例范围以内, 其热加工性就能显著提高并保持相当高的耐应力腐蚀破裂性<sup>[10]</sup>.

## 2. 高速钢

在高速钢中加入氮使其与其它合金元素生成复合碳氮化物将提高钢的二次硬化和红硬性, 而同时保持钢的强度和韧性.

苏联曾报道加入氮和钙得到具有高硬度、高热稳定性和高热塑性的高速钢, 其化学成分为: 0.5~1% C, 3~12% W, 3~8% Mo, 3~6% Cr, 0.8~1.7% V, 0.03~0.3% N, 0.005~0.1% Ca,  $V/(C+N) = 1 \sim 2$ , 钢的抗弯强度为2844~3334N/mm<sup>2</sup>, 冲击韧性为32.4

~37.3J, 淬火回火硬度为66~67HRC, 热稳定性为630~635℃, 热塑性在1050~1100℃扭转时可反复20~52次<sup>[11]</sup>.

保加利亚最近年开发了新的高速钢, 其化学成分如表2所示, 它们具有良好的加工性能, 均匀的碳化物分布和低的晶粒粗化倾向<sup>[12]</sup>, 其二次硬度明显提高, 如图2所示.

日本采用粉末冶金方法生产高氮高速钢<sup>[5]</sup>, 其化学成分如表3所示, 力学性能如图3所示. 可见, 在 $\Delta C_{eq} = 0.2 \sim 0.3\%$ 时得到最高的回火硬度, 韧性一般随 $\Delta C_{eq}$ 增大而降低.  $\Delta C_{eq}$ 低于0.3%的材料具有良好的韧性,  $\Delta C_{eq}$ 在0.2~0.3%之间的含氮粉末冶金高速钢具有良好的综合机械性能.

表 2 高氮高速钢化学成分

钢种	C	N	Mn	Si	Cr	W	V	Mo	Ca	S	P
P6AM5	0.82~0.05~ 0.92	0.06~0.10	≤0.60	≤0.50	3.8~ 4.5	5.5~ 6.5	1.7~ 2.1	4.8~ 5.3	—	≤0.03	≤0.03
P6A2M5	0.82~0.16~ 0.90	0.16~0.22	≤0.60	≤0.50	3.8~ 4.5	5.5~ 6.5	1.4~ 1.7	5.0~ 5.5	0.02~ 0.05	≤0.03	≤0.03
P5M5XA2C	0.82~0.12~ 0.92	0.12~0.30	≤0.60	0.70~ 1.00	4.5~ 5.5	4.3~ 5.3	1.3~ 1.9	3.0~ 4.9	0.02~ 0.05	≤0.03	≤0.03

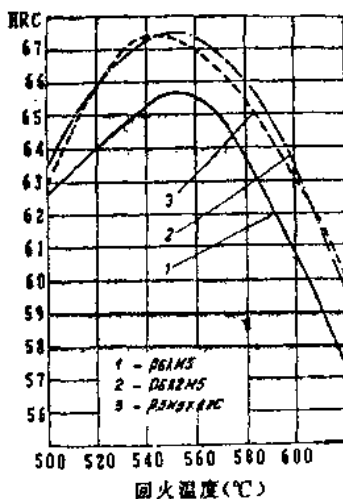


图 2 高氮高速钢的二次硬化曲线

我国早在70年代亦曾推出V3N硬超高速钢<sup>[13]</sup>, 其化学成分: 1.2% C, 12% W, 3% Mo, 4% Cr, 3% V, 0.04~0.1% N, 硬化到HRC67~69时其抗弯强度为2256~3727N/mm<sup>2</sup>, 冲击韧性为14.7~39.2J. 此后对氮含量大于0.1%的高速钢未有任何研究报道.

## 3. 模具钢

热作模具钢的耐热性和使用寿命主要取决于弥散强化相(W、Cr、Mo、V的特殊碳化物)的热力学稳定性和聚集动力学, 钢中存在(即使是很少量的)比碳化



表 3

粉冶高氮高速钢的化学成分

钢 种	C	N	Cr	Mo	W	V	$\Delta C_{eq}$
NA	0.58	1.12	4.03	6.15	6.02	3.36	0.30
NB	0.97	0.60	4.07	5.82	5.91	3.40	0.24
NC	0.37	1.09	3.99	6.10	5.94	3.44	0.54
ND	1.24	0.03	4.05	6.05	5.85	3.48	0.01
NE	1.22	0.55	4.05	6.05	5.85	3.48	0.43
NF	1.18	1.05	4.05	6.05	5.85	3.48	0.82
NG	1.37	0.02	4.03	5.99	5.77	3.53	0.12

$$\Delta C_{eq} = (C\% + \frac{12}{14}N\%) - [0.19 + 0.017(W\% + 2Mo\%) + 0.22V\%]$$

物相具有更高热力学稳定性的氮化物或碳氮化物弥散相是提高模具钢工艺性能和使用性能的有效手段。

苏联研究工作者对0.02~0.50%N、0.2~1.0%V的热作模具钢研究表明<sup>[14]</sup>：当氮和钒含量比较高时，热处理没有消除的碳化物和碳氮化物的不均匀性急剧增加，铁素体组织代替马氏体组织，钢的硬度下降。因此赫尔辛斯基万向轴厂用含氮不太高(0.1%)的30X6MAΦΠ钢

代替不含氮的5X3B3MΦC高合金钢，使得该钢制成的热挤压组合模具的使用寿命提高了1.7~2.0倍。

保加利亚最近亦推出了高氮热作模具钢<sup>[15]</sup>，其化学成分和力学性能分别如表4、表5。它们具有优异的抗热性和良好的加工性能，氮含量的提高改善了组织结构，提高了耐磨性，其中5X3B3M A2C还可用作高温载荷工具。

同时，保加利亚还设计了高氮冷作模

表 4

高氮热作模具钢的化学成分

钢 种	C	N	Cr	Mo	V	Ni	W	S
5X2MHA	0.50	0.02	1.8	1.0	0.4	1.4	—	—
4X5MAC	0.36	0.03	5.0	1.3	0.4	—	—	0.03
3X4M3AL	0.30	0.12	4.0	2.7	0.4	—	—	0.03
5X3B3M A C	0.48	0.04	3.0	1.0	1.6	—	3.3	0.03
5X3B3M A2C	0.48	0.14	3.0	1.0	1.4	—	3.3	0.03

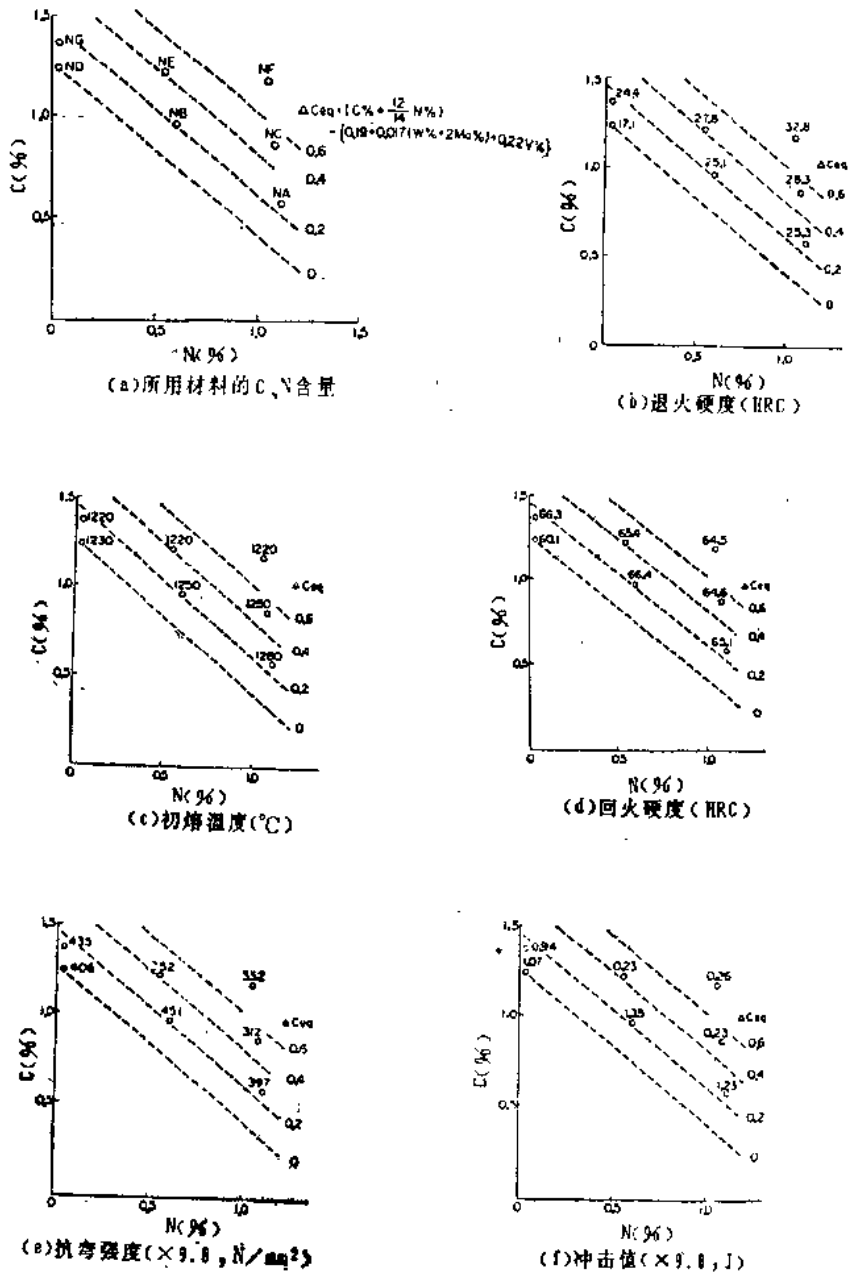


图 3 高氮高速钢含N量与各项力学性能的关系

具钢<sup>[16]</sup>，其化学成分如表 6 所示。由于提高了N/C比，细化并破碎了碳化物网，改善了加工性能，碳化物不均匀度降至1~2级。在1000~1050℃淬火时仍保持了

细小的晶粒度(10~12级)，从而大大提高了机械性能，在500~530℃回火后，由于沉淀硬化硬度便增加了3~6HRC，硬度可达59~63HRC。

表 5 高氮热作模具钢的力学性能

温 度	600℃			650℃		
	R <sub>m</sub> MPa	R <sub>e</sub> MPa	MJ/m <sup>2</sup>	R <sub>m</sub> MPa	R <sub>e</sub> MPa	MJ/m <sup>2</sup>
5X2MHA	1500	1300	0.3	1200	1080	0.47
4X5MAC	1550	1400	0.5	1150	1000	0.65
3X4M3AL	1750	1600	0.3	1500	1360	0.45
5X8B3MAC	2000	1800	0.3	1700	1600	0.25
5X8B3MA2C	2100	1860	0.3	1750	1650	0.25

表 6 高氮冷作模具钢的化学成分

钢 种	C	Si	Mn	Mo	V	N	Cr
X12M	1.45~1.65	0.10~0.40	0.15~0.45	0.40~0.60	0.10~0.30	—	11.0~13.0
X12MA	1.00~1.50	0.15~0.40	0.20~0.45	0.20~0.99	0.10~0.50	0.03~0.10	10.0~12.0
X12MA2	1.00~1.50	0.15~0.40	0.20~0.45	0.20~1.00	0.10~0.60	0.20~0.60	9.0~14.0

### 今后的研究方向

近年来世界各国虽然推出了一些牌号的高氮钢种，但对氮在各类钢中的作用行为、氮与其它合金元素的交互作用、对相变过程的影响等物理冶金方面的基本规律研究却未有很大的进展，致使人们至今未能掌握氮在钢中和其它合金元素之间的最佳配比和其对性能的作用规律。

在不锈钢领域，人们曾从各个角度阐述了氮的强韧化机制，但关于氮对不锈钢表面钝化膜结构性能的影响、对钢表面合

金元素偏聚的作用和对钢的层错能影响等耐腐蚀性机制却没有很好地研究和理解。

最近上海钢研所葛红林运用余瑞璜的“固体与分子经验电子理论”依据原子杂化状态、实验键距等已知资料建立了Fe—Ni—C、Fe—Ni—N奥氏体相价电子结构<sup>[17]</sup>，用固溶体的微观不均匀性理论推理揭示了氮和氮、镍添加对奥氏体相变行为和其强韧性改善的内在机制。如何进一步应用此基本理论从决定合金元素行为的聚合态原子价电子结构角度来研究奥氏体不锈钢中加氮对耐蚀性的作用机制，并解释

一些高氮钢中的金属学问题，进而以此进行合金设计，不失为今后的一大研究课题。

在工模具钢方面，虽然人们已经认识到在钢中加入远高于固溶度极限的氮后对钢的强韧性、红硬性、耐蚀性等起主要作用的已不再是传统钢中的 $M_3C$ 、 $M_2C$ 、 $MC$ 碳化物，而是 $M_xC_yN_z$ 复合碳氮化物相的成分、晶体学结构、它的形核长大理

论、它在淬火回火过程中的析出规律、它的尺寸和分布的弥散度对二次硬化作用程度的定量分析以及钢中氮在基体和析出相之间的配比。对相变组织的影响等没有深刻的认识，致使在设计高氮工模具钢的合金成分时显得无的放矢，只有深化对这些问题的认识才能研制出高性能、低成本的新型工模具钢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Richard P. Reed, "Nitrogen in Austenitic Stainless Steels", JOM, 1989, 3, 16~21
- [ 2 ] G Stein, J Menzel, "Industrial Manufacture of Massively Nitrogenalloyed Steels", 《HNS—88》, 32~38
- [ 3 ] "Method For High—Nitrogen Steel Makiry And Counterpressure Casting", 保加利亚交流资料
- [ 4 ] 高桥市朗等, 《特许公报》, 1988, No.57162
- [ 5 ] M. Hirao, "Effect of Nitrogen on High Speed Steels", MPR, 1986, 7, 52, 527~531
- [ 6 ] Paul Pant, 《Archiv Eisenhiittw》, 1987, 58, No.1, 18~25
- [ 7 ] "Nitrogen Stainless Austenitic Steels", 保加利亚资料
- [ 8 ] 日本钢管, 《Trans. ISIJ》, 1988, 28, No.7, 601
- [ 9 ] D. B. Rayaprolu, 《Mater. Sci. Technology》, 1988, 4, No. 2, 136~145
- [ 10 ] 《美国专利》, No.4664725
- [ 11 ] И. А. РЕВИС, 《苏联专利》, No.561748, 1977. 6, 15
- [ 12 ] "Nitrogen Alloyed Rapiq Steels", 保加利亚资料
- [ 13 ] 陈景榕, "超硬高速钢二次硬度的碳饱和度判别法", 《北京钢铁学院学报》, 1986, 9, 8, 17~24
- [ 14 ] С. Я. шадя ИВИН, 《Archiv Eisenhiittenw》, 1986, No.12, 671~676
- [ 15 ] "Tool Steels For High Temperature Material Processing", 保加利亚交流资料
- [ 16 ] "Cold Deformation Die Steel", 保加利亚资料
- [ 17 ] 葛红林, 奥氏体不锈钢中氮合金化的价电子理论研究, 待发表

# 超低碳高铬双相耐蚀不锈钢

上海钢铁研究所 顾菊方

超低碳高铬双相耐蚀不锈钢(以下简称HDR钢)为奥氏体—铁素体型双相不锈钢,具有良好的耐海水点蚀性能及耐应力腐蚀开裂性能。本文综合作者的试验研究工作和有关文献资料,较系统地介绍了HDR钢管的物理机械性能和耐局部腐蚀性能,并列出了我们研制的HDR钢管在发电厂的河口海水凝汽器中历经四年半实物运行考核的结果,提出了“以钢代铜”和取代316L钢应用推广HDR钢的意见设想。

我国是一个海洋大国,具有一万八千多公里的海洋岸线,拥有三、四百万平方公里的大陆架,而且我国的主要经济中心都在沿海。所以开发海洋,保卫海疆。巩固和发展沿海的经济中心,是我国跨世纪的战略目标之一。

值海工程和海军用结构金属材料的腐蚀问题,一直是个令人头痛的问题,特别是一些关键部件和设备的腐蚀失效,给经济和战备造成了令人痛心的损失。迄今,铜和铜合金仍然是海水冷凝器关键设备的耐蚀材料,但国产铜—镍合金 B10, B30 等的耐蚀性能又极不稳定,且使用时的流速受到限制。而一般的304L/316L不锈钢,虽然使用时流速可不受限制,但当它们全浸在海水中时,不足3~6个月就会产生严重的点状蚀坑,甚至腐蚀穿孔,所以是不耐海水腐蚀的。

近二十多年来,由于冶炼工艺技术的进展,各主要产钢国家竞相研制超低碳耐海水点蚀不锈钢,我们亦曾研制成功超低碳高铬镍奥氏体不锈钢 00Cr20Ni25Mo5 型(NHB—1)和研究了超低碳高铬双相耐蚀不锈钢 00Cr25Ni5Mo2N 型(HDR—1),它们都具有优良的耐海水点蚀性能。

特别是HDR—1钢由于具有奥氏体—铁素体双相组织,因而它兼有奥氏体不锈钢的塑韧性和铁素体不锈钢的耐氯化物应力腐蚀开裂性能,具有良好的可焊性,对氢脆敏感性要比钛合金小得多。况且它的含镍量仅为304L、316L的一半,只有NHB—1钢的四分之一,所以价格要比NHB—1低,而屈服强度要比之高一倍。本文仅以HDR—1钢的耐蚀性能为主记述它的有关性能。

## 物理、机械性能

为便于比较,将高铬铁素体不锈钢 304L、316L和高铬双相不锈钢HDR—1的物理、机械性能列于表1。

由表1可得:

1. HDR—1钢的导热系数同高铬铁素体不锈钢相当,但比304L、316L奥氏体不锈钢要大。这一特性对用作热交换器的材料来说是个有利因素。

2. HDR—1钢的热膨胀系数要比304L、316L钢低。

3. 在相当的塑韧性条件下, HDR—1钢的强度要比304L、316L钢高近一倍。

表 1

有关钢种的物理和机械性能

性 能		钢 种			
		高铬铁素体	HDR-1	316L	304L
比重 (g/cm <sup>3</sup> )		7.56	7.70	7.94	7.92
弹性模量 ( $\times 9.8$ , MPa)		20000	20000	20400	20000
比电阻 $\Omega \cdot \text{mm} / \text{M}$	20℃时	0.70	0.82	0.73	0.69
	200℃时	0.85	0.92	0.84	0.81
	400℃时	0.98	1.02	0.96	0.93
	600℃时	1.10	1.10	1.05	1.00
熔点 (℃)		1460	1450	1420	1440
比热 ( $\times 4.186$ , J/g·°C) (0~100℃)		0.11/0.12	0.12	0.12	0.12
导热系数 ( $\times 1.16$ , W/m·°C)	20℃时	17.8	11.6	16.7	17.2
	100℃时	18.4	18.6	13.5	14.0
	500℃时	21.6	21.3	18.2	18.6
平均热 膨胀系数 $\times 10^{-6}$	20~200℃	10.4	11.6	16.7	17.2
	20~400℃	11.1	12.1	17.6	17.9
	20~600℃	11.7	12.8	18.5	18.6
	20~800℃	12.4	13.8	19.1	19.3
$\sigma_s$ (MPa)		420	600	170	170
$\sigma_b$ (MPa)		550	700	450	450
$\delta_5$ (%)		15	28	40	40
$\psi$ (%)		50	50	55	55

### 耐局部腐蚀性能

广义而言, 不锈钢的局部腐蚀包括晶间腐蚀、应力腐蚀、点腐蚀、缝隙腐蚀等。在海洋环境下, 特别当不锈钢全浸在海水中时, 极易产生点蚀和应力腐蚀。为了试验不锈钢的耐局部腐蚀性能, 我们对HDR-1、NHB-1、304、316L等不锈钢的试片进行了实验室加速腐蚀试验, 钢的阳极极化曲线测定和外海挂片等。下面叙述的试验

数据大部来自有关试验报告, 其间也综合了有关文献资料, 以资比较和说明。

#### 1. 应力腐蚀开裂及氢脆

$\alpha$ - $\gamma$ 双相不锈钢和304不锈钢在沸腾的42% MgCl<sub>2</sub>溶液中恒载荷试验表明, 在相同的试验条件下, 单相( $\gamma$ )的304不锈钢不到一小时就断裂了, 而超低碳高铬双相不锈钢则经过200小时还未断裂。由此可见双相不锈钢为优。这是由于当裂纹在 $\alpha$ 相中产生和扩展到 $\gamma$ 相时, 其裂纹尖端形变

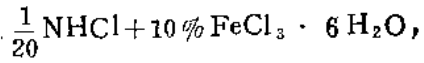
带的应力会因形变能大的 $\gamma$ 相而被缓和，即 $\gamma$ 相起到了抑制和延缓裂纹扩展作用，此即通常所谓的“致锁”(Keying)效应。

同样对氢脆来说，由于氢易于在 $\alpha$ 相中渗入扩散，致使氢脆开裂在氢脆敏感性大的 $\alpha$ 相中首先传播，而当遇到 $\gamma$ 相时便受到阻滞，裂缝便于迂回而行。所以双相不锈钢中的 $\gamma$ 相具有提高钢的抗氢脆性能

的作用。

### 1. 室内加速腐蚀试验

#### 1) 试验介质及条件:



pH=1.25, 35℃, 浸渍试验时间共18天(试片吊挂于静止的溶液中)。

#### 2) 试验结果: 见表2及图1~3。

表2 室内加速试验结果

钢种	平均最大点蚀深度(毫米)	最大点蚀深度	出现点蚀时间
304	1.40	穿透	5小时 (图1)
316 L	1.27	穿透	4小时 (图2)
HDR-1	—	—	18天后未出现点蚀坑 (图3)

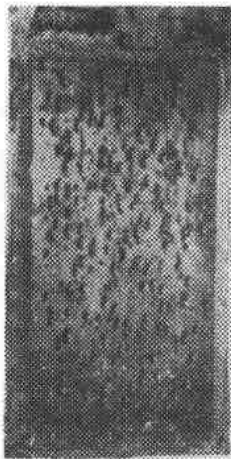


图1 304钢试片



图2 316L钢试片

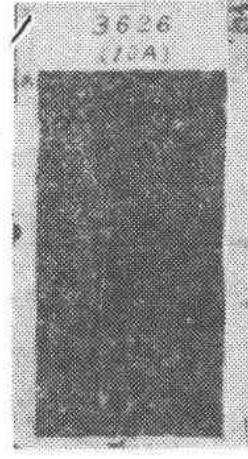


图3 HDR-1钢试片

### 3. 钢的极化曲线测定

在一定的介质中，金属产生点蚀的倾向可以用击穿电位( $E_b$ )值和保护电位( $E_p$ )值的大小来表征。击穿电位 $E_b$ 是指金属开始产生点蚀的电位值， $E_b$ 值越正，则金属的耐点蚀性能越好。有的腐蚀研究者指出，保护电位 $E_p$ 是指金属完全不发生点蚀的电位值，金属的电位如

低于 $E_p$ 值，则不会产生点蚀，即使业已存在的点蚀坑也会被重新钝化。当金属的电位高于 $E_p$ 值而低于 $E_b$ 值时，虽然不产生新的点蚀，但业已存在的点蚀坑仍会继续发展。

缝隙腐蚀也是经常出现的一种局部腐蚀现象和形式，由于缝隙内外介质的扩散受阻，缝隙内的成分、酸度、氧含量发生

变化，加速了缝隙处金属的腐蚀。所以在试验中用模拟缝隙条件进行了极化曲线的测定和加速试验。

表3为有关试验钢 $E_b$ 、 $E_p$ 的测定值及具有人造缝隙条件下测定的 $E_b$ 、 $E_p$ 值。

表3  $E_b$ 和 $E_p$ 的测定值

钢种	$E_b$ (mv)	$E_p$ (mv)	具有人造缝隙	
			$E_b$ (mv)	$E_p$ (mv)
NHB-1	+1000	+950	+350	-180
HDR-1	+990	+950	+960	+850
316 L	+260	-50	-180	-210

[注]: 试验条件为: 1. 具有人造缝隙的模拟酸性介质为0.5NHCl + 1 NNaCl, 25℃, 2. 其余试验介质为3%NaCl, 25℃

图4、5分别为HDR-1和316L钢的阳极极化曲线。

316L钢的阳极极化曲线。

图7为不同温度条件下测得HDR-1和316钢的 $E_b$ 值。

图6为具有人造缝隙时HDR-1和

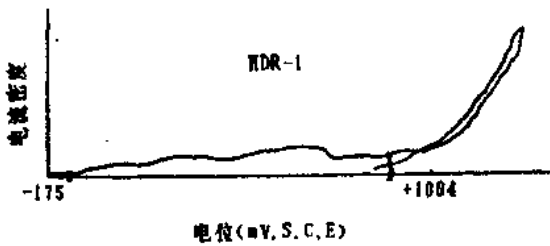


图4 HDR-1钢的阳极极化曲线 (3%NaCl, 40℃)

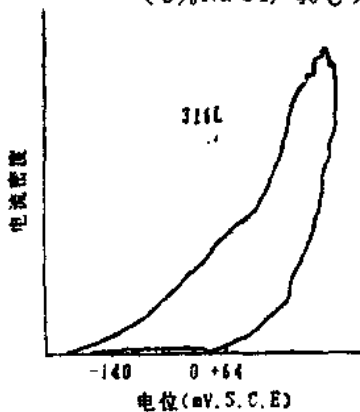


图5 316L钢的阳极极化曲线 (3%NaCl, 40℃)

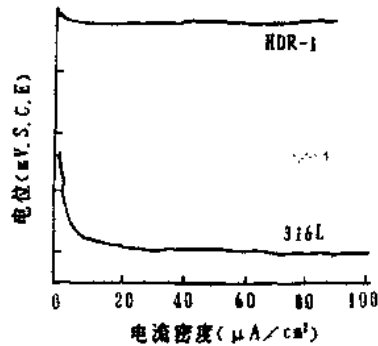


图6 具有人造缝隙条件下的阳极极化曲线

由上述试验结果可明显得出:

(1) HDR-1钢的 $E_b$ 和 $E_p$ 值同NHB-1钢相当, 远比316L钢的 $E_b$ 和 $E_p$ 值为正。

(2) HDR-1钢在具有人造缝隙条件下所测得的 $E_b$ 和 $E_p$ 值均比NHB-1钢和316L钢要正。

(3) 在不同的温度条件下, HDR-1钢的 $E_b$ 值要比316钢的 $E_b$ 值正得多



(如图7所示)。

综上所述，HDR-1钢的耐点蚀、缝隙腐蚀性能以及在60℃、80℃条件下的耐点蚀性能均远较316L为优，同高镍铝的奥氏体不锈钢NHB-1相当。

#### 4. 海港挂片试验

试样经固溶处理、酸洗，尺寸为100×150×2mm，全部浸挂在青岛海域，除B30、304L外，HDR-1钢全浸二年半。其结果分别见图8、9、10。

1) 304L试样经全浸一个月后取出检查，均已腐蚀穿孔(见图8)。试验还

表明316L钢的全浸试样不足半年也已腐蚀穿孔。

2) B30为取自洛阳铜加工厂生产的的板材，不足两个月即产生严重的缝隙腐蚀穿孔(见图9)。

3) HDR-1钢经二年半海水全浸后，仅在个别藤壶粘着处下有浅蚀斑印痕，人造缝隙处仅有很浅的斑痕，其腐蚀深度测不出(见图10)。

#### 5. 实物应用

HDR-1钢在海洋工程和海水冷却器中可得到较广泛的应用。我们曾在镇海

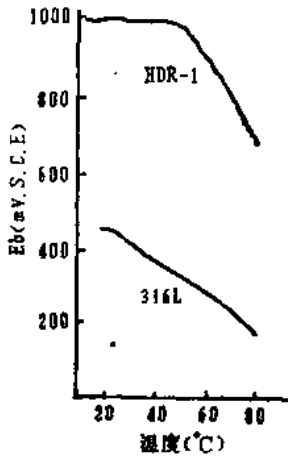


图7 不同温度条件下的Eb值

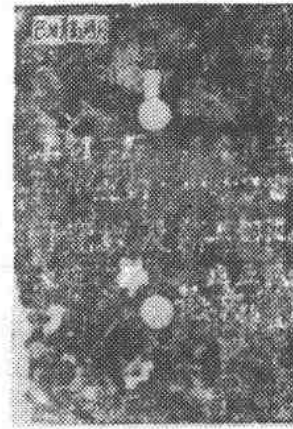


图9 B30青岛海水全浸二个月



图8 304L青岛海水全浸一个月

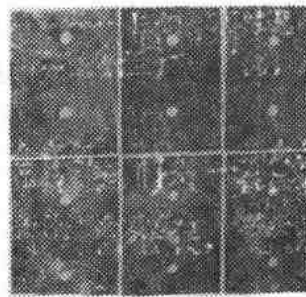


图10 HDR-1钢青岛海水全浸二年半