

铬锰氮无镍不锈钢的研究

实验室研究结果

中国科学院金属研究所
冶金工业部撫順鋼厂

(内部资料·注意保存)

科学出版社

1969

序

伟大领袖毛主席教导我们说：“任何新生事物的成长都是要经过艰难曲折的。在社会主义事业中，要想不经过艰难曲折，不付出极大努力，总是一帆风顺，容易得到成功，这种想法，只是幻想。”Cr-Mn-N 无 Ni 不锈钢是在 1958 年大跃进的大好形势下，由工人、青年科技人员，遵照伟大领袖毛主席“独立自主、自力更生”的伟大教导，破除迷信，解放思想，结合我国资源情况发展出来的新型钢种。早在 1959 年，就已基本完成了实验室的系统试验研究，以后并曾用半吨感应电炉进行了中间生产试验，轧制成板材，在实际生产厂进行了挂片腐蚀试验，试验结果表明，这些试验钢种很有推广使用的价值。但是，由于刘少奇的修正主义科技路线的干扰，使这一新型钢种得不到及时的推广和应用。直到 1964 年，才在国家科委主持下，由科研、生产、使用三方面组成了扩大生产试验小组。在扩大生产试验过程中，同样遭到了走资派与资产阶级技术权威的百般阻挠，他们对抗毛主席“自力更生”的伟大教导，对抗“鞍钢宪法”，极力推行洋奴哲学、爬行主义、专家治厂（所）、大搞名利挂帅、利润挂帅等等黑货，什么“查遍了外国文献，这种钢不能加工”“不能推广，必须返回试验室”等等，从各个方面实行卡、压，使这一新生事物的成长受到了重重阻拦。然而，几年来，在毛主席“自力更生”“奋发图强”伟大教导的鼓舞下，在广大工人同志的坚持斗争下，科技人员下厂与工人相结合，冲破了许多障碍，克服了一个个技术难关，先后在抚顺、上钢、重钢成功地试制出了 Cr-Mn-N 钢板材和无缝钢管，并较广泛地在化工（包括尿素、醋酸、维尼纶、合成纤维等）及印染、石油等工业部门做成设备、部件进行了实际生产考验，取得了良好的效果。特别在史无前例的无产阶级文化大革命中，我国工人阶级登上了领导上层建筑斗、批、改的政治舞台，高举毛泽东思想伟大红旗，突出无产阶级政治，打破洋框框，坚持走我国自己工业发展的道路，使新钢种的生产试制和试用试验方面都取得了更大的胜利，在许多单位的热情支持和大力帮助下，新钢种很快将实现工业性转产和得到广泛的应用，在我国社会主义建设事业中发挥积极的作用，这是战无不胜的毛泽东思想的伟大胜利，是毛主席革命路线的伟大胜利！

这一新型钢种的研究和发展还仅仅是初步的，许多问题都需要进行更广泛的深入探讨，多年来，国内许多单位在各种 Cr-Mn-N 钢的研究实践中，都创造了不少宝贵的经验。遵照毛主席“要认真总结经验”的伟大教导，为促使这类新钢种更进一步地研究和发展，并得到更广泛的应用，现将我们实验室的研究结果编辑出版，以供参考。内容包括：Cr-Mn-N 无 Ni 不锈钢的成分设计、冶炼、加工、焊接及耐腐蚀性能等。

应该指出，本试验钢种原为用作耐腐蚀构件，因而对其不同温度下的机械性能考虑较少，许多物理常数也未测定，以后根据需要应作必要的补充。至于在工业性试生产及实际试用中所遇到的各种工艺和性能问题将另作整理。

最后应着重说明，本书虽是实验室研究结果，但却不够深入细致，由于我们毛泽东思想学得不好，水平不高，可能有不少错误，欢迎读者给予指正。

编者 1969 年 1 月

目 录

序.....	i
一、引言.....	1
二、钢种成分的设计.....	1
三、试验钢的冶炼.....	4
四、试验钢的加工和力学性能.....	11
五、试验钢的耐腐蚀性.....	13
1. 一般腐蚀.....	13
2. 晶间腐蚀.....	19
3. 点状腐蚀.....	37
4. 应力腐蚀.....	38
5. 铬锰氮钢抗蚀原理的初步探讨.....	41
六、无镍的铬锰氮不锈钢的焊接性能.....	47
七、结论.....	57
参考文献.....	58

一、引言

目前在化工(肥料、化学纤维及合成纤维)、石油以及制药等工业中广泛使用的不锈钢,一般都是铬镍奥氏体型不锈钢,这类钢除了在许多介质中具有良好的耐腐蚀性能外,还具有良好的综合机械性能和工艺性能。但是,它们通常都含有8—14%的镍,而目前我国镍资源的开采还很有限,加之镍在其他工业部门中有更重要的用途。因此,如何结合我国的情况,从自力更生的方针出发,研究节镍或不含镍的不锈钢,来满足我国工业迅速发展的需要,是一项具有重大政治和经济意义的任务。

关于铬镍奥氏体钢代镍的问题,早在二十世纪三十年代的初期就已开始了探索性的研究,如1930年Köster^[1]所进行的工作指出,在铬铁中加入锰能稳定奥氏体组织。1936年Schmidt^[2]确定了铁铬锰三元相图的奥氏体区域。与此同时,铬锰奥氏体不锈钢开始问世,但这种钢仅限于在弱腐蚀性介质中使用。1941年德国研究了铬锰氮钢及其应用范围^[3],并得到了成分为C 0.1%, Cr 16—19%, Mn 9—12%, N₂ 0.25%和Ni 1.5%的钢种。但是,这种钢在强烈的腐蚀介质中进行试验,其耐蚀性未能达到铬镍不锈钢的水平,从而影响了它在工业中的大量应用。以后,许多工作者的研究^[4,5]进一步指出,以锰、氮部分代镍作为耐酸不锈钢应用是可能的,使铬锰氮耐酸不锈钢转向Fe-Cr-Mn-Ni-N系统发展^[6-8]。在美国出现了AISI 201, 202和204等钢种。苏联和捷克也相应地发展出类似部分代镍的不锈钢种,有的新钢种已列入国家标准中。近十年来,在我国经过大量的试验研究以后^[9],也把部分代镍的铬锰镍氮和铬锰镍钼氮不锈钢,列入国家标准,这说明我国不锈钢的生产又进入了一个新的阶段。

中国科学院金属研究所和冶金部抚顺钢厂,早在1958年初,就开始探索铬锰氮不锈钢的冶炼、加工、焊接工艺和抗腐蚀性能,初步肯定了无镍的铬锰氮钢在某些介质中代替Cr18Ni9Ti和Cr18Ni12Mo2铬镍不锈钢的可能性,并确定了一系列无镍不锈钢的成分。1959年后,我们又在半吨感应电炉中进行了半工业性的生产试验,试制成热轧板和冷轧板,并进行了系统的实验室研究。

二、钢种成分的设计

近十年来,用锰和氮来节约铬镍不锈钢中的镍,曾进行了大量的研究工作。Franks^[5]和Whittenberger^[6]等曾系统地研究了含Cr 12—21%, Mn 1—22%, Ni 0—4%, N₂ 0.03—0.45%, C < 0.12%的钢,得出了相同的结论:在不含镍的Cr 17%, Mn 12%, N₂ 0.30%成分的钢,可以获得单一的奥氏体组织。Hanns^[4]的工作推荐了铬锰氮钢可用的成分范围(表1)。1955年美国坩埚公司开始生产Tencelon牌奥氏体铬锰氮不锈钢,其成分为:Cr 17%, Mn 14%, N₂ 0.4%, C 0.1%。现已年产数千吨,大量使用于食品、医药及机车制造等工业中。

我们参考了上述铬锰氮不锈钢的成分范围,并根据各种合金元素对钢的腐蚀稳定性、组织稳定性,以及冶炼、加工、焊接等工艺性能的影响,作为试验钢种成分设计的依据。

表1 铬锰氮钢可用成分范围^[4]

用 途	Cr,%	Mn,%	~N,%	Ni,%
无磁钢	0—25	15—19	~0.20	
高耐热性钢: 具有良好冷变形能力, 良好机械性能和焊接性能	12—15	16—20	~0.20	
冷变形性能和可焊性能良好, 并能抵抗不大的应力腐蚀作用	11—15	11—15	~0.20	
耐腐蚀性能良好	16—20	8—12	~0.20	1.5
代用 18-8 钢	20—23	2—5	~0.20	3.5

铬 试验钢中含铬量选择在 16.5—18% 之间, 主要是考虑到钢的耐蚀性。因为钢在氧化性介质中, 必须含有高于 16% 的铬, 才会有较高的钝化能力。但是随着含铬量的增高, 在还原性介质中的耐蚀性, 不但不能改善, 有时反而减弱^[10], 所以, 一般高铬不锈钢或铬镍奥氏体不锈钢中的铬含量均在 17% 左右。如果在试验钢中进一步提高含铬量到 18% 以上, 虽然也可以稍许增强钢在某些介质中的耐蚀性, 但因铬在钢中是有力的扩大铁素体的元素, 为了使钢保持奥氏体的组织, 势必需要继续增加奥氏体形成元素碳、氮的含量, 这样会给冶炼、加工和焊接带来困难, 并增大钢的晶间腐蚀倾向。

锰 锰的主要作用是增加氮在钢中的溶解度和稳定奥氏体, 使高温形成的奥氏体在冷却过程中不会分解。当钢中铬量超过 15% 时, 需要加入约 12% 的锰, 才能稳定奥氏体组织, 防止马氏体的形成。文献[11]认为, 锰可以代替 18-8 铬镍钢中部分的镍, 一份镍量需用两份锰量来代替。文献[12, 13]曾研究了 Cr-Mn-N 钢及 Cr-Mn-Ni-N 钢的耐蚀性能指出, 在硝酸和硫酸中, 当钢的含铬量足够高时(17% 铬), 锰对钢的耐蚀性并无什么有害的影响, 但是锰对抗有机酸(如醋酸等)的腐蚀有利。

氮 氮和镍一样在钢中同样起扩大和稳定奥氏体的作用, 但是它在形成奥氏体的能力方面要比镍更为强烈。文献[14]指出, 在 Fe-Cr-Ni-N 系中, 0.025% N 可以代替 1% Ni, 即氮的镍当量为 40。文献[6]曾研究了 Cr-Mn-Ni-N 钢的高温相关系指出, 0.05% N 可以代替 1% Ni, 氮的镍当量为 20。在 18-8 型铬镍钢中, 文献[15]得到氮的镍当量与碳相同, 均为 30。但是, 所有这些实验数据目前尚缺少工业实践的充分验证。

文献[6]曾指出, 含 C 0.12%, Cr 17%, Mn 12% 及 N₂0.3% 的铬锰氮钢, 经 1150—1200℃ 固溶处理后可以获得单一的奥氏体组织; 当钢中氮含量增加到 0.45% 时, 可使铬量提高到 19.5%。但是, 氮量的增加不能超过它在钢中的溶解度, 否则钢锭在凝固过程中容易产生气泡和冒涨的现象, 而使热加工难以进行。文献[16]的研究结果指出, 在含 C 0.06—0.08%, Cr 17.5%, Si 0.4—0.5% 的钢中, 欲获得完全致密的钢锭, 钢中的锰、镍和氮含量之间有一定的关系。对不含镍的铬锰氮钢, 当锰量在 14% 时只能溶解 0.3% 左右的氮。文献[4]也曾指出, 含有 C < 0.1%, Cr 17%, Mn 13% 的铬锰钢, 在 1600℃ 时氮的溶解度可达到 0.3%。由此看来, 氮在铬锰钢中的溶解度是随着钢中的铬、锰含量而改变的。但是, 文献[17]曾指出, 含 C ≤ 0.1%, Cr 17.5%, Mn 12.5% 的钢, 当氮含量不超过 0.35% 时, 铸锭时不会产生气泡。因此, 铬锰氮钢在熔炼浇注过程中, 铸锭是否出现气泡, 不仅与

氮在钢中的溶解度有关,而且可能也和冶炼浇注的操作情况有关。

氮对钢的耐蚀性影响的数据较少。文献[10]指出,在18-8铬镍钢中,氮从0.04%增至0.15%时,在65%沸腾硝酸中对钢的耐蚀性没有显著影响。在Cr-Mn及Cr-Mn-Ni钢中,添加0.1—0.3%N,对沸腾硝酸的耐蚀性略有提高^[18,19]。但是,氮对钢的抗晶间腐蚀和应力腐蚀是不利的^[20,21]。

碳 碳和氮一样在钢中也是一种强烈的形成和稳定奥氏体的元素。在耐酸不锈钢中,碳的含量是有限制的。由于碳量的增加,将容易促进碳化铬在晶界上以及晶内的析出,从而造成钢的耐蚀性降低,其中尤使钢的抗晶间腐蚀性能及焊接性能明显地变坏。实验数据指出^[22]18-8铬镍钢的含碳量由0.05%增至0.14%时,在65%沸腾硝酸中的腐蚀速度由46增至97毫克/分米²·日。因此,为了防止晶间腐蚀,及提高钢的抗一般腐蚀性能,必需尽可能降低钢中的碳量。

文献[23]研究了当锰量在5—14%Mn及1150°C时Cr-Mn-C-N钢中相的关系,确定了形成单相奥氏体所需最少的碳及氮含量(C+N)与钢中铬含量的关系式,结果得出, $C+N = 0.078(Cr-12.5)$ 。

当钢中含有Cr 17—18%时,C+N%量应为0.34—0.41%。如果设计钢中的碳量为0.10%,那么其含氮量应为0.24—0.31%,这正好处在设计钢种成分(Cr 17—18%, Mn 13—15%)的氮的溶解度范围之内。因此,减少了在冶炼和焊接过程中出现气泡的可能性。

钼 钼是强烈铁素体形成元素,与铬的作用相同,它能扩大钢的钝化范围,增加抗点腐蚀的能力,特别是在高温高压的硫酸、稀盐酸、中性氯化物溶液和有机酸中,有良好的抗腐蚀性能^[24]。

铜 铜是一种较弱的奥氏体形成元素,但能提高奥氏体的稳定性,以致在很大冷变形后钢仍然保持非铁磁性,而常被用作承受冷加工的制品。由于铜与氧的化学亲和力比铁小,所以含铜钢在氧化层下形成铜的富集层,与镍在钢中的情况相似,含铜的氧化铁对金属的附着性能较好,而不沿晶界劈开,因此,形成的保护层能阻止氧化铁继续向金属内部深入^[25]。在不锈钢中加入铜达3%时,它能提高钢在盐酸和硫酸中的抗蚀性。过多的铜含量会引起钢在热加工时的铜脆,因此,在钢中铜的含量受到一定的限制。

铜钼按一定比例加入到铬镍不锈钢中,比单一组份的加入对增强钢的化学稳定性要更为有效。但是钢中含有3%钼时,铜的含量不能超过2%,否则在热加工时就会产生铜脆。

晶间腐蚀是衡量不锈钢质量的主要标准之一,在铬锰氮钢中如何避免晶间腐蚀,也是发展钢种主要考虑因素之一;目前我们主要是通过降低碳含量,和调整钢的化学成分,以得到适当配比的奥氏体加铁素体复相组织。至于能否象在铬镍不锈钢中那样,加入铌或钛等固定碳的元素来防止晶间腐蚀,还需要进一步研究,因为这些元素也是强烈的氮化物形成元素。

铬锰氮钢是一种以奥氏体为主的不锈钢,其工艺塑性应和其他面心立方点阵结构的铬镍奥氏体不锈钢相似。由于它又含有大量的间隙式元素(C+N),因而使钢具有比铬镍钢更高的强度。

根据以上各方面的考虑,新钢种成分设计定为(%):

C	Mn	Cr	Mo	Cu	N
≤ 0.10%	12—14%	16.5—18%	0—2%	0—2%	0.25—0.30%

三、試驗鋼的冶煉

1. 感應爐冶煉

試驗鋼在 MTT-60 型中頻感應爐或 JITI3-60 型高頻感應爐冶煉，其中部分鋼種還在半噸中頻爐冶煉過。冶煉在鹼性爐襯下進行，造鹼性渣，爐料熔化后用鋁石灰或硅鈣粉脫氧，待成分合格和溫度適當(1520—1560℃)時，加入硅鐵，然後插鋁 0.5 公斤/噸出鋼，鑄成 50 公斤、370 公斤或 430 公斤圓錠。

煉鋼所用的原料是低碳低硫磷的軟鐵、含氮鉻鐵、含氮錳、金屬鉻、電解錳、電解銅、鉬鐵或金屬鉬等。含氮鉻鐵中氮的偏析較大，而含氮錳則比較均勻，所以應該尽可能用含氮錳配料。

試驗鋼的成分見表 2。

表 2 試驗鋼的化學成分

鋼 號	化 學 成 分, %										錠型, 公斤
	C	Cr	Mn	N	Mo	Cu	Ni	Si	S	P	
A ₀	0.10	17.31	11.15	0.29	—	—	—	0.31	0.014	0.011	50
A ₁	0.06	16.96	12.21	0.29	—	0.98	—	0.16	0.015	0.013	50
A ₂	0.08	17.16	12.21	0.26	—	2.15	—	0.17	0.015	0.016	50
A ₃	0.06	17.64	12.40	0.27	0.97	—	—	0.24	0.014	0.016	50
A ₄	0.08	17.47	13.91	0.28	2.16	—	—	0.25	0.018	0.018	50
A ₅	0.09	17.43	11.82	0.31	1.08	0.93	—	0.30	0.017	0.014	50
A ₆	0.07	17.57	12.87	0.28	0.96	2.18	—	0.32	0.014	0.016	50
A ₇	0.06	17.64	12.05	0.30	2.10	1.26	—	0.25	0.012	0.016	50
A ₈	0.08	18.29	11.18	0.30	2.32	1.69	—	0.32	0.014	0.008	50
A ₉	0.15	16.72	12.37	0.29	—	—	—	0.29	0.016	0.050	370
A ₄	0.07	17.14	12.98	0.31	2.05	—	—	0.31	0.017	0.014	370
A ₅	0.07	17.61	13.15	0.26	1.06	—	—	0.26	0.015	0.021	370
A ₇	0.07	17.41	12.33	0.29	2.06	1.25	—	0.29	0.023	0.021	370
A ₉	0.08	21.24	11.37	0.30	2.10	—	1.81	0.63	—	0.008	—
AISI204	0.08	16.9	8.2	0.22	—	—	4.98	0.54	0.019	0.016	—
Я1Т	0.10	17.04	1.12	Ti 0.44	—	—	8.54	0.45	0.007	0.013	—
18-10-2Mo	0.10	17.37	0.28	—	2.19	—	10.5	0.19	—	—	—

在感應爐中冶煉鉻錳氮鋼的主要問題是氮含量的控制和鋼錠內部產生氣孔，而後一個問題在電弧爐冶煉時也同樣遇到。

經驗證明，用感應爐冶煉鉻錳氮鋼時，如果鉻、錳等合金原料與軟鐵同時加入爐中，則氮的回收率高於 100%。當用電解錳為原料時，氮的回收率高达 130—150%。曾經用低碳鉻鐵和電解錳為原料冶煉四爐鉻錳鋼（不希望含氮），但成品中含氮高達 0.12—0.31%（含 Cr 10—17%，含錳 17—24%）。為了搞清這個問題，在冶煉兩爐含 28% Mn 的鋼（一爐含 Cr 10%，一爐不含 Cr）時改變了操作制度，即在鋼料和鉻鐵熔化以後將電解錳陸續加入鋼液，這兩爐鋼中含氮量分別為 0.009% 和 0.010%。這說明鋼的增氮作用主要是由於電解錳在加熱過程中從空氣中吸收氮的結果。

以後，冶煉鉻錳氮鋼的操作制度改為：在裝料時裝入軟鐵、鉻鐵、含氮鉻鐵、鉬鐵等，

全熔后用硅钙粉脱氧,然后扒渣加入电解锰,再将扒出的渣回炉(避免铬的损失过大),继续用硅钙粉脱氧,出钢前加硅铁,最后插铝 0.5—1 公斤/吨出钢。采用这一工艺以后,氮的收得率比较稳定(如表 3),连续冶炼的 9 炉钢中除了第一炉(11[#])因为冶炼时间较长,氮有相当的损失以外,其余 8 炉的氮含量都与加入量很为一致。

表 3 冶炼铬锰氮钢时主要元素的收得率

炉 号	铬, %			锰, %			氮, %		
	加 入	分 析	收得率	加 入	分 析	收得率	加 入	分 析	收得率
11	17.70	17.21	97.2	14.00	13.60	97.2	0.26	0.21	80.8
12	17.70	17.31	97.7	14.00	13.43	96.2	0.26	0.25	96.2
13	20.85	20.46	98.2	14.50	14.27	98.3	0.31	0.32	103.2
14	20.85	20.81	99.6	14.50	14.38	99.2	0.31	0.33	106.3
15	18.31	17.26	95.4	13.27	12.04	90.8	0.27	0.29	107.5
16	18.31	17.82	97.3	13.27	12.66	95.5	0.27	0.25	92.7
17	18.31	17.64	96.3	13.27	13.08	98.6	0.27	0.26	96.4
18	18.31	17.69	96.6	13.27	12.71	95.9	0.27	0.24	89.0
19	17.39	16.98	97.6	13.25	13.26	100.0	0.27	0.28	103.7

钢锭内部产生气孔是铬锰氮钢的一个重要问题,往往因为这个原因而报废。实践表明,不出现气孔的极限含氮量不仅与钢中铬和锰的含量有着密切的关系,其中尤以锰的影响更大,同时也与合金的原材料、冶炼及浇注的工艺条件有关。根据 Adams 等^[16]的统计结果,对于含 C 0.06—0.08%, Cr 17.5%, Si 0.4—0.5% 的铬锰氮钢,不出现气孔的极限含氮量与锰含量的关系为¹⁾:

锰 含 量 (%)	7	9	11	14	17
极限含氮量 (%)	0.15	0.19	0.22	0.31	0.50

从这里可以看到,当锰含量提高时,不出现气孔的极限含氮量提高很多;当锰含量降低到 7% 时,这一极限值已降到很低的水平,可见如果不含锰时,铬钢中氮的溶解度是很小的。正如许多文献所已经指出的,在铬锰氮钢中,为了稳定奥氏体,大约只需要 10% 左右的锰就已足够,超过这一数值并不带来好处^[23];只是为了提高氮的溶解度,才需要更高的含锰量。我们统计了不同成分的 44 个钢锭 (C ≤ 0.12%, Cr 16.27—18.55%) 的锰含量和氮含量与气孔的关系,作成图 1,在图中并复制出了 Поборжил 和 Зезу-

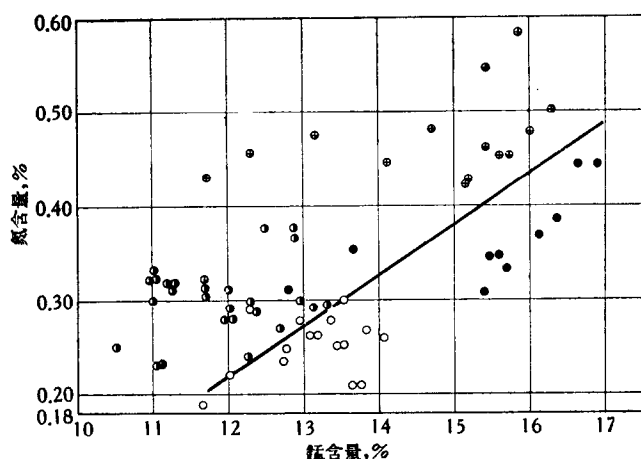


图 1 钢中锰和氮的含量与气孔的关系 (C ≤ 0.12%, Cr 16.27—18.55%)

作者的数据: ○ ○ ○ —— 无气孔; ● ● ● —— 有气孔

Поборжил 等的数据: ● ● ● —— 无气孔; ○ ○ ○ —— 有气孔

1) 此数据是从原文的图上查出的。

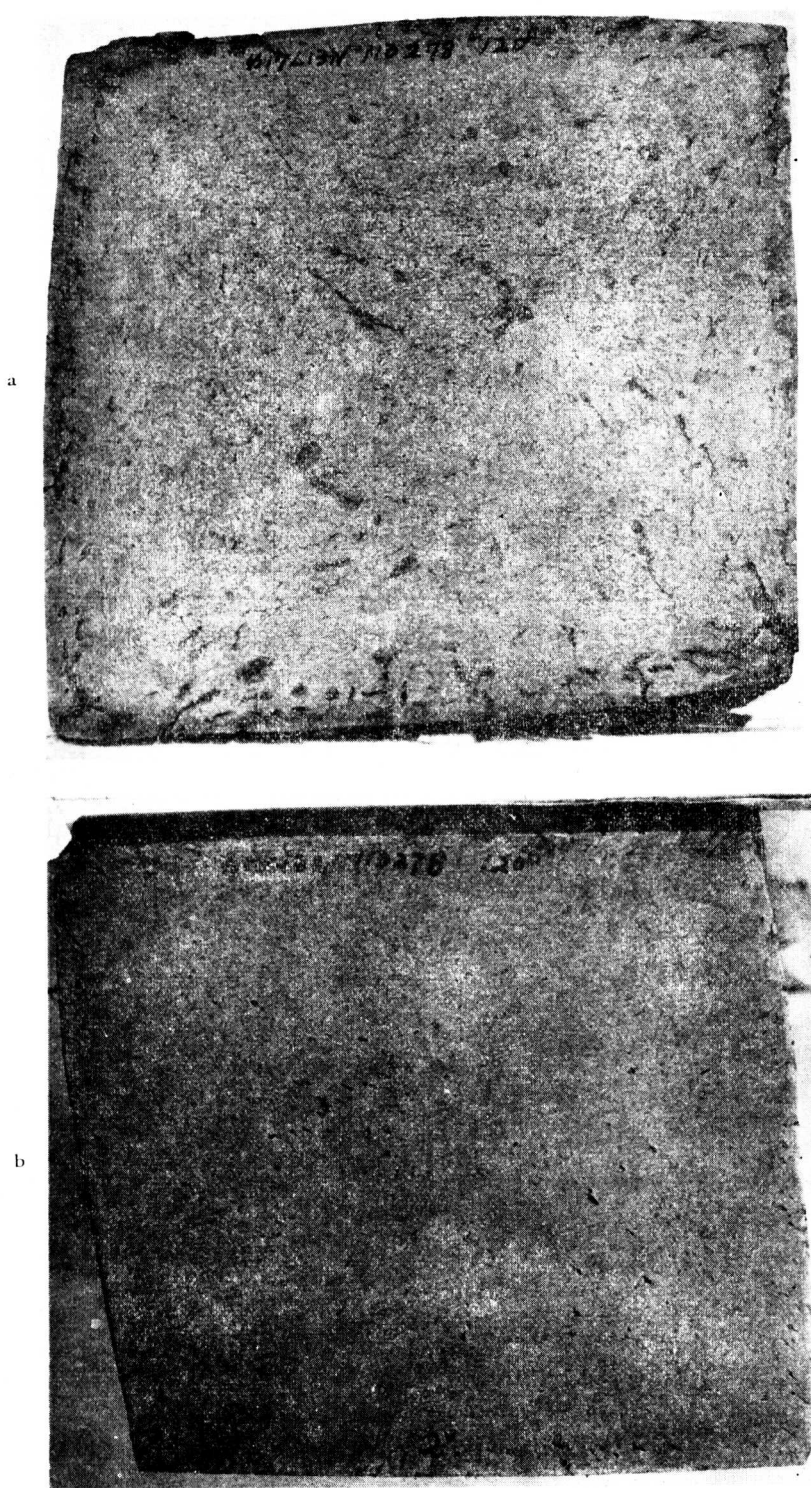
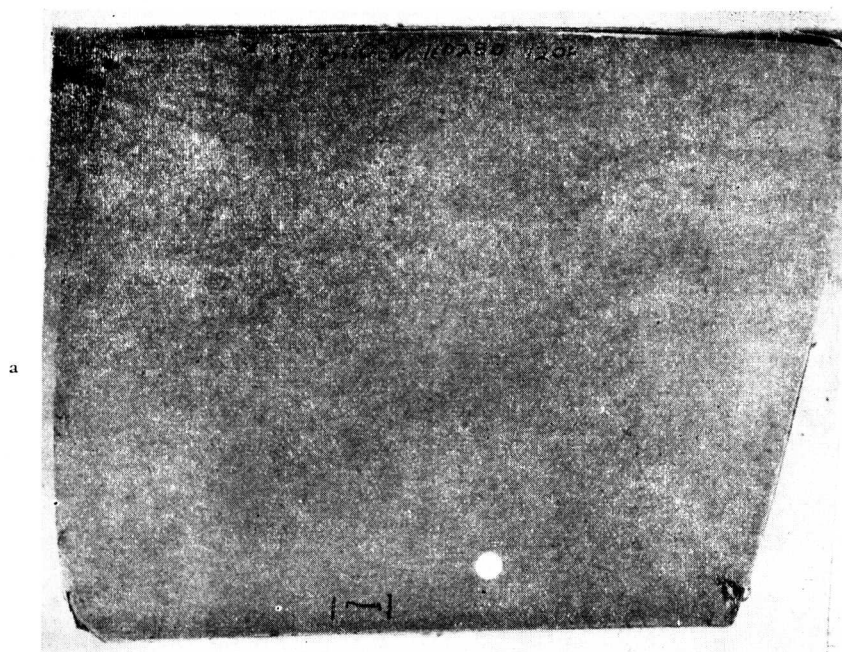


图2 A₀ 钢(C 0.07%, Cr 17.37%, Mn 12.90%, N 0.36%)的宏观组织,
(a)头部; (b)尾部, 气孔及点状偏析严重



b

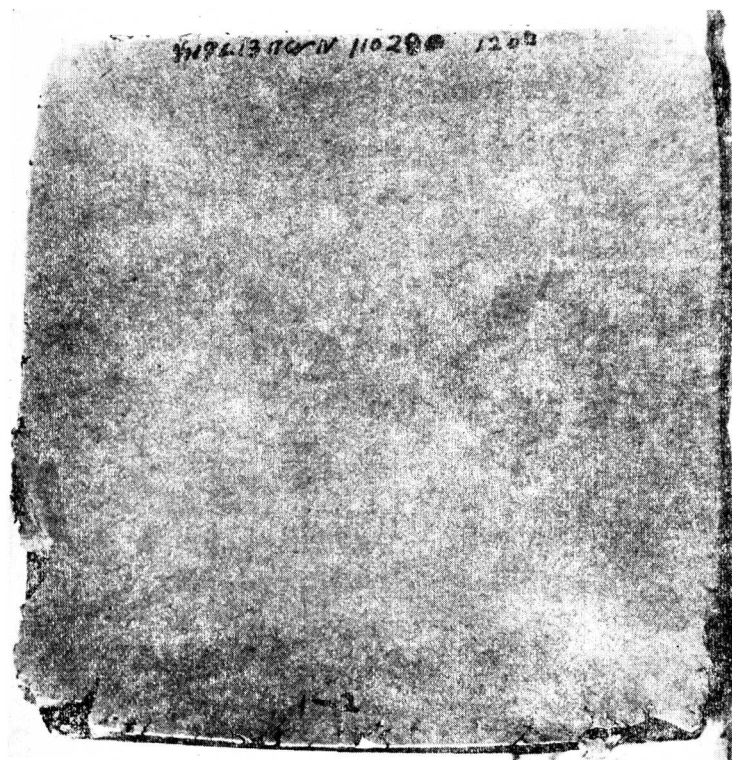


图3 A, 钢(C 0.07%, Cr 17.61%, Mn 13.15%, N 0.26%)的宏观组织, (a)头部; (b)尾部。无气孔, 有轻微对角线裂纹

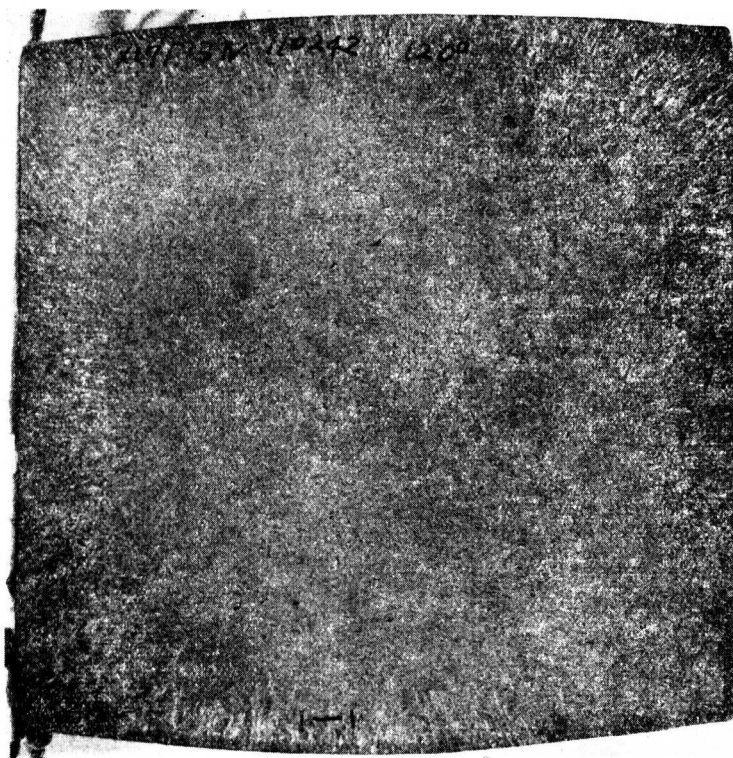


图4 A₀ 钢 (C 0.15%,
Cr 16.72%, Mn 12.37%,
N 0.29%) 的宏观组织,
有轻微气孔

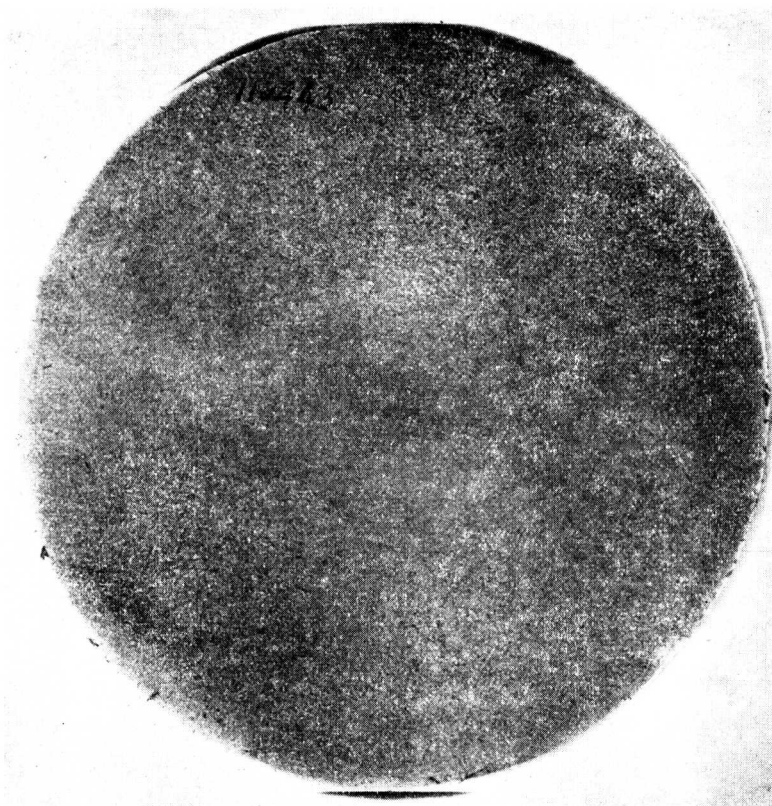


图5 A₄ 钢 (C 0.08%,
Cr 14.88%, Mn 17.29%,
N 0.31%) 的宏观组织, 无
气孔

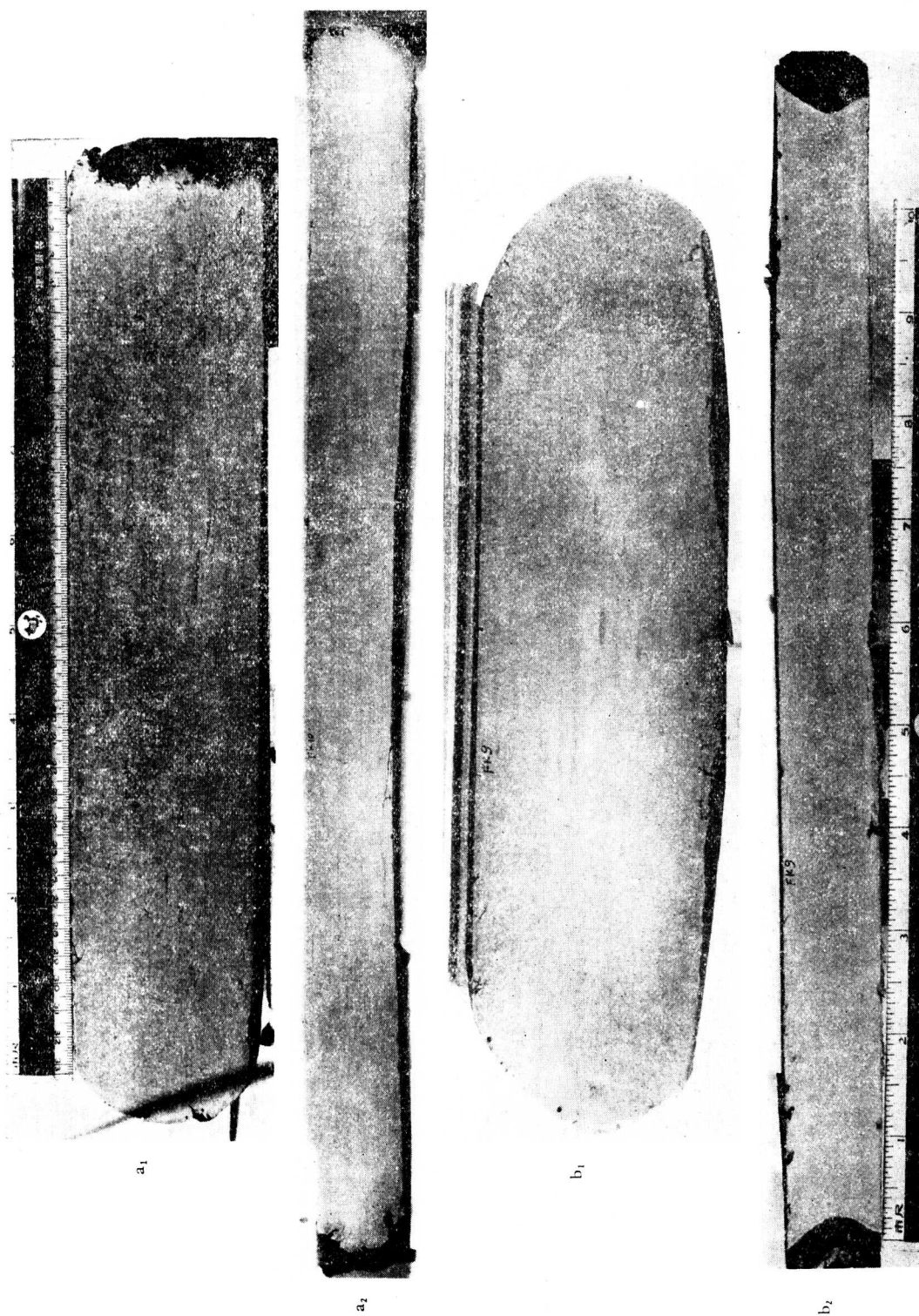


图 6 A, 钢尾部破坏横低倍气泡压合试验

(a_1) 70×350; (a_2) 34×460. 气泡未完全焊合 N 0.36% (b_1) 90×350; (b_2) 34×460. 气泡未完全焊合 N 0.33%

Лоба^[17] 的一些结果 (选用 $C \leq 0.12\%$, $Cr 16.27-18.55\%$, $Mn \leq 17.0\%$ 的数据), 合计 67 个实验点。从图中我们可以看到, 用一条直线将这些实验点分为两部分, 氮含量低于这一直线的 22 个钢锭全部没有气孔, 氮含量高于这一直线的 45 个锭中有 41 个出现气孔, 4 个没有气孔。根据这一关系, 要使含 $\leq 0.12\% C$ 、 $17.5\% Cr$ 的钢中含氮 0.30% 而不出现气孔, 大约钢中需含有 13.5% 的锰。

钢锭中气孔一般多分布于钢锭上部。图 2—5 是几个钢坯的宏观组织, 其中图 2 的钢中锰低氮高, 故气孔严重; 图 3 则为锰稍高而氮偏低的情况, 所以组织致密; 图 4 的钢中含氮正常, 但锰量偏低, 故有轻度气孔; 图 5 表示一个含锰较高的钢坯, 虽然含氮较高, 但仍未出现气孔。

为了研究钢锭中的气孔在热加工过程中是否可以焊合, 曾经进行了试验。将含有气泡的钢锭取一尾部横剖锭试样, 经过不同变形量的墩扁试验, 然后跑去表面层, 磨光后酸浸检查宏观组织 (图 6), 结果指出, 试样经约 30% 的变形后, 气孔仍未焊合。

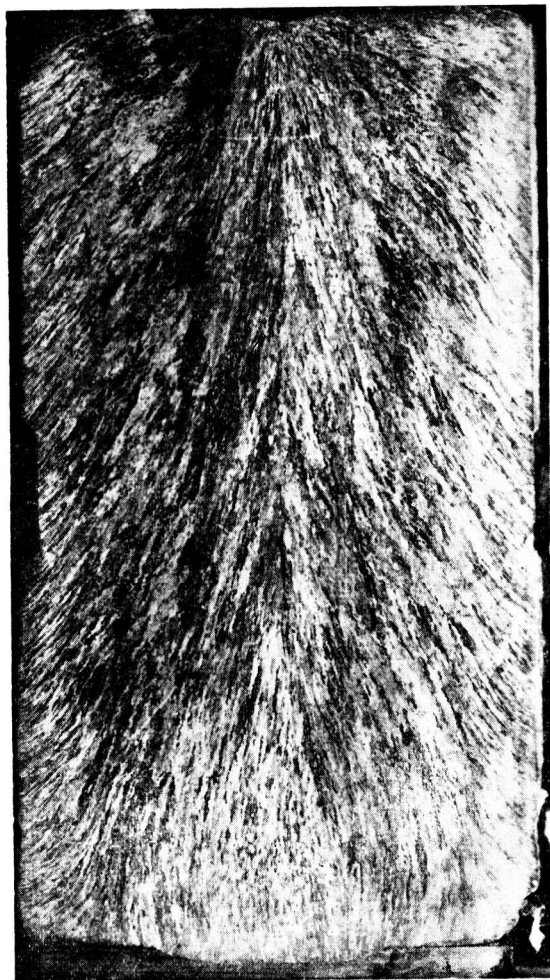


图 7 电渣重熔的 D24 锭的宏观组织

2. 电 渣 重 熔

曾在实验室的小型电渣重熔炉上对几种不同成分的铬锰氮钢进行电渣重熔试验。重熔的条件是: 水冷铜结晶器, 直径 50 毫米; 电极直径 40 毫米, 表面经过车削加工; 引燃渣成分是 $50\% TiO_2$, $45\% CaF_2$, $5\% CaO$; 熔炼渣成分是 $30\% Al_2O_3$, $70\% CaF_2$, 使用前曾在水冷结晶器内用石墨电极熔化, 冷却后破碎, 使用前经 $800^\circ C$ 烘烤; 工作电压为 35 伏或 45 伏; 工作电流为 1500 安; 冷却水出口温度 $45-55^\circ C$; 钢锭重量约 14 公斤。

熔炼前后钢的化学成分见表 4。从表中可见, 电渣重熔后铬、磷、氮含量不变, 碳含量略降, 锰含量下降较多, 而硅含量则升高。碳、锰含量的下降和硅含量升高的原因是渣的精炼程度不够, 渣中 SiO_2 较高, 所以碳和锰将渣中 SiO_2 还原。

将 D24 和 D25 两个重熔锭沿纵向跑去一半, 磨光后用盐酸 (1:1) 侵蚀后观察结晶组织 (图 7), 从这里可以看到:

1. 钢锭组织致密, 无气孔, 而熔炼这个锭的电极是用存有大量气泡的钢锭锻成的;
2. 钢锭头部无缩孔;
3. 钢锭的柱状晶沿纵向排列成“人”字形, 是电渣重熔锭的典型结构。

表4 电渣重熔前后的化学成分变化

炉 号	化 学 成 分, %							电力制度
	C	Mn	Si	S	P	Cr	N	
11	0.09	13.46	0.45	0.017	—**	17.21	0.19	35 伏, 1500 安
D11*	0.08	12.87	0.56	0.006	—	—	0.19	
13	0.11	14.14	0.73	0.016	—	20.17	0.30	
D13	0.10	13.16	1.03	0.007	—	20.25	0.30	35 伏, 1500 安
25	0.12	13.05	0.32	0.012	0.0094	17.62	0.30	35 伏, 1500 安
D25	0.11	11.94	0.59	0.006	0.0095	17.79	0.29	
12	0.08	13.40	0.57	0.014	0.0074	16.94	0.22	
D12	0.08	12.25	0.91	0.004	0.0073	16.98	0.23	45 伏, 1500 安
14	0.11	14.27	0.72	0.018	0.008	20.81	0.30	45 伏, 1500 安
D14	0.10	13.20	1.13	0.010	—	—	0.31	
24	0.12	12.70	0.24	0.017	0.009	17.61	0.27	
D24	0.10	11.64	0.52	0.005	—	—	0.27	45 伏, 1500 安

* 炉号前边的“D”字代表电渣重熔,“D11”号即为“11”号的重熔锭,以下均与此同。

** 横线均为未分析。

将 D11, D12, D13, D14 四个钢锭锻成直径 20 毫米的圆棒,与未经重熔的电极棒同时进行夹杂物的金相鉴定和化学法定量,并用真空熔化法测定氧含量。夹杂物鉴定结果说明经过电渣重熔后钢中硫化物夹杂比重熔前大大减少;氧化物夹杂数量也有降低,且形状由重熔前的多角形改变为近似球形;但重熔钢中出现了一些氮化钛型的夹杂物,这可能与引燃渣中的 TiO_2 被部分还原入钢中有关。化学法测定稳定夹杂物总量和真空熔化法测定氧含量的结果(表 5)说明经过重熔后钢中氧和氧化物夹杂都有很大的减少。

表5 电渣重熔对钢中稳定夹杂物和氧含量的影响

炉 号	稳定夹杂物含量,%		夹杂物降低率,%	氧含量,%		氧降低率,%
	原 始	重 熔		原 始	重 熔	
11	0.059	0.022	63	0.011	0.0069	37
13	0.079	0.038	52	0.022	0.0095	57
12	0.101	0.030	70	0.018	0.0090	50
14	0.067	0.025	67	0.012	0.0075	37

根据以上的初步试验,可以认为电渣重熔是改善铬锰氮钢质量的很好的方法。除了由于钢中有害杂质的减少所带来的性能的提高以外,由于表面质量的改善和钢锭致密度的提高,金属的损失也会有极大的减少;加以对钢的热加工性能的改善,采用电渣重熔可以大大提高成材率。因此,进一步研究铬锰氮钢的电渣重熔工艺及其对钢质量和性能的影响是很有意义的。

四、试验钢的加工和力学性能

1. 试验钢的加工

1. 钢的锻造和轧制

经过车削扒皮的不同锭型的钢锭,经锻造开坯成 120 和 40—50 毫米的方坯。适宜的

加热和锻造温度见表 6。

表 6 试验钢的锻造热制度

钢锭重量,公斤	加热温度,℃	保温时间,小时	开锻温度,℃	停锻温度,℃
28—50	1140—1170	~1	1130—1160	>900
370	1150—1180	>1	1140—1170	>900

在上述锻造热制度条件下,试验钢锭可以锻制成材。但是应该指出,对于工业生产的大锭型来说,这样的加热制度可能不是最适宜的。

试验钢经锻造开坯后轧成 5×30 、 6×40 毫米带材作腐蚀试验; 7×60 、 14×110 毫米扁钢作焊接试验; $\phi 20$ —25 毫米圆棒作机械性能试验。轧制时适宜的加热温度为 1100 — 1150°C ,轧制温度为 960 — 1100°C ,停轧温度高于 850°C ,轧后钢材成堆空冷。

2. 薄板的轧制

将 80 毫米厚试验钢 A₅ 板坯在中轧板机轧成 35 毫米,再经锻造成 18—20 毫米板坯进行热轧薄板试验。在室式反射炉中加热,开轧温度为 1180 — 1200°C ,成品尺寸为 $6 \times 600 \times 900$ 毫米的热轧板。试验钢在高温塑性较好,每道压下量可达 2—2.5 毫米。轧制时氧化皮易于脱落。当轧制温度低于 900°C 时钢的塑性显著下降, 800°C 时钢的形变阻力很大,不宜进行继续加工。

试验钢的冷轧性能良好,曾将 A₅ 钢厚 3 毫米板坯进行冷轧试验,成品厚度为 1—1.5 毫米,冷变形量至 50—67% 可以不需进行中间退火处理,这说明试验钢具有良好的冷轧塑性。

3. 焊丝的冷拔

进行焊接试验的焊条芯材采用 A₅ 钢,冷拔坯料为热轧成 6 毫米直径的盘条,经固溶处理及酸洗后进行冷拔,每次模孔直径减小 0.5 毫米,芯材成品直径为 4 毫米,不经中间退火处理。这说明试验钢亦具有良好的拉拔性能。

表 7 试验钢的室温机械性能

钢 号	热 处 理 制 度	σ_s , 公斤/毫 米 ²	σ_b , 公斤/毫 米 ²	δ ,%	ψ ,%	a_K ,公 斤·米/ 厘米 ²	H_B	组 织
A ₀	1100℃,保温 20 分钟,水冷	56	81	51.5	73	37	228	A
A ₁	1100℃,保温 5 分钟,水冷*	55	77	60	60.5	—	226	A
A ₂	1100℃,保温 20 分钟,水冷	53	84	50	69	33	219	A
A ₃	1100℃,保温 20 分钟,水冷	52.5	76	49.5	74.5	43.3	267	A + F
A ₄	1100℃,保温 15 分钟,水冷**	57.3	84.2	44.6	68.8	—	255	A + F
A ₅	1100℃,保温 20 分钟,水冷	45	77	52	76	—	—	A + F
A ₆	1100℃,保温 20 分钟,水冷	52	85	55	77	40	241	A + F
A ₇	1100℃,保温 20 分钟,水冷	51	77.5	46	71	20.4	226	A + F
A ₈	1100℃,保温 20 分钟,水冷	52	79.5	44.5	64.5	20.5	215	A + F
A ₉	1050℃,保温 30 分钟,水冷	49.6	82	40.8	67.8	15~25	230~260	A + F
91T	1100℃,保温 60 分钟,水冷	—	62	55	71	27	—	A

* 试样为 5×30 毫米板材,其余为直径 20—28 毫米棒材。

** 试样为 2 毫米厚的板状拉伸试样。

A——表示奥氏体组织, F——表示铁素体组织。

2. 铬锰氮钢的室温机械性能

试验钢经固溶处理后在室温下进行了机械性能试验。拉力试样采用 $D = 10$ 毫米, $L = 5D$; 冲击试验采用梅氏标准试样。其试验结果列于表 7。

由表中数据看出, 试验钢的塑性与 18-8-Ti 铬镍不锈钢的塑性大致相同, 但由于氮的加入强化了固溶体, 使钢的抗张强度比 91T 钢提高了 20—35%。在铬锰氮钢的基体中加入钼和铜对室温机械性能无显著影响。

五、試驗鋼的耐腐蝕性

1. 一般 腐 蝕

化学稳定性(或耐蚀性)是不锈钢最重要的性能之一。众所周知, 18-8 型铬镍不锈钢在许多介质中, 在一定条件下, 具有较好的耐蚀性。近三十年来在这方面已经积累了极为丰富的研究资料, 然而, 文献中关于铬锰氮型不锈钢的腐蚀试验数据很少, 因此, 对我们所发展出来的铬锰氮不锈钢的耐蚀性, 进行了较详细的研究。

所有试验钢种的样品, 均在 1050—1080°C 固溶保温 1 小时后水淬。样品表面经磨床加工, “00”号砂纸磨光, 用苯和酒精去油, 蒸馏水清洗, 室温下干燥。所用腐蚀介质均为化学纯或分析纯试剂, 溶液容量在每平方厘米表面 12 毫升左右。沸腾温度用电热砂箱维持, 其波动约 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。采用迴流冷凝装置冷凝, 使溶液容量保持恒定。室温至沸腾温度以下的温度范围, 采用恒温水浴保持, 其波动约为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。平行试验样品三个以上。一般腐蚀试验时间, 无特别指明者, 均为 100 小时。试验结果如下。

1. 在硝酸中

目前我国生产硝酸和硝铵的工业, 大部分设备均使用 91T 不锈钢, 其工作条件是: 硝酸浓度 10—50%, 温度 60°C 左右, 将此浓度和温度作为拟定试验条件的参考。为了比较, 采用部分代镍的 AISI204 和 91T 两种常用的铬镍不锈钢同时进行试验。各钢种在硝酸中的腐蚀速度列于表 8。

可以看出, 铬锰氮不锈钢各试验钢种的腐蚀速度, 随硝酸浓度的增加和温度的升高而增大, 但腐蚀速度的数值较小, 具有较高的抗硝酸腐蚀的稳定性。铬锰氮不锈钢在各种硝酸浓度和温度条件下的腐蚀速度与 91T 或 AISI 204 铬镍不锈钢接近, 表明铬锰氮不锈钢可以代替 91T 或 AISI 204 不锈钢在硝酸工业中使用。

图 8 列出 A_0 和 A_2 两钢种在各种浓度的硝酸, 在不同温度条件下的腐蚀速度。 A_2 号钢曲线的位置, 在各相应温度下, 均比 A_0 号钢曲线低, 表明铜能提高铬锰氮钢抗硝酸的腐蚀稳定性。含钼的 A_4 号钢与 A_0 号钢相比(图 9), A_4 号钢具有较高的腐蚀稳定性, 但在沸腾温度, 当硝酸浓度增加到 65% 的条件下, 由于钼在浓硝酸中不稳定^[26], 反而使 A_4 号钢的腐蚀速度比 A_0 号钢有所增大。铜、钼两元素合加的钢种, 其腐蚀速度变化的规律性不明显(表 8), 但在沸腾温度对耐蚀性能有所改善。

在硝酸工业中, 不锈钢用量较大, 但在介质中往往含有少量氯离子, 这对钢的腐蚀情况可能发生比较显著的改变, 为此, 我们选定了一介质条件: 含有 1000 ppmCl⁻的 50% HNO₃, 温度保持在 50°C 。 A_7 号钢在此条件下的腐蚀速度为 0.002 毫米/年(表 9)。试样

焊接后,对腐蚀速度稍有增加,但数值甚小。冷弯对腐蚀速度没有明显的影响。试样无论经受焊接或冷弯,在腐蚀后,表面上均未出现点状腐蚀。

表 8 铬锰氮不锈钢在硝酸中腐蚀速度(毫米/年),腐蚀时间 100 小时

腐 蚀 速 度 温 度, °C 浓 度, %		钢 号										
		A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆	A ₇	A ₈	AISI204	Я1Т
室 温	10	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.000	0.001	0.000	0.001	—
	30	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.004	0.001	0.002	0.002	0.001	—
	60	0.001	0.004	0.002	0.003	0.002	0.003	0.001	0.002	0.002	0.001	0.000
	65	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.004	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001
60	10	0.002	0.002	0.002	0.001	0.001	0.004	0.001	0.006	0.001	—	0.002
	30	0.003	0.003	0.003	0.003	0.001	0.006	0.002	0.006	0.004	0.003	0.002
	60	0.020	0.012	0.015	0.017	0.006	0.026	0.006	0.037	0.011	0.009	0.004
	65	0.033	0.016	0.020	0.045	0.009	0.029	0.011	0.060	0.028	0.010	0.008
80	10	0.004	0.004	0.003	0.006	0.001	0.004	0.002	0.012	0.001	0.009	0.003
	30	0.018	0.017	0.016	0.013	0.006	0.003	0.012	0.031	0.004	0.016	0.008
	60	0.124	0.075	0.043	0.034	0.028	0.112	0.085	0.089	0.073	0.035	0.045
	65	0.191	0.116	0.075	0.084	0.035	0.146	0.180	0.179	0.093	0.047	0.045
沸 腾 温 度	10	0.038	0.036	0.025	0.011	0.006	0.020	0.021	0.013	0.020	0.015	0.017
	30	0.326	0.190	0.108	0.092	0.061	0.084	0.093	0.077	0.191	0.053	0.046
	60	0.820	0.955	0.550	0.629	0.576	0.595	0.730	0.438	0.370	0.370	0.236
	65	1.112	1.291	0.674	1.022	1.150	0.730	0.842	0.618	0.977	0.370	0.270

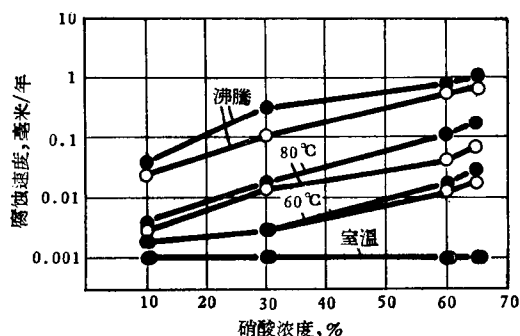


图 8 A₀ 与 A₂ 号钢的腐蚀速度与硝酸浓度和温度的关系

● ● ● — A₀; ○ ○ ○ — A₂

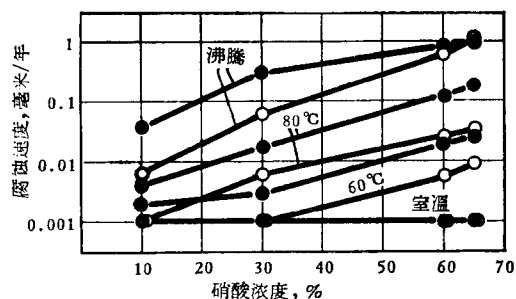


图 9 A₀ 与 A₄ 号钢的腐蚀速度与硝酸浓度和温度的关系

● ● ● — A₀; ○ ○ ○ — A₄

表 9 铬锰氮不锈钢在 50°C 下 50% HNO₃ + 1000ppmCl⁻ 中的腐蚀速度(毫米/年)

浓 度	钢 号	A ₇		
		固溶处理	对 接 焊	对接焊+冷弯
50% HNO ₃ +1000 ppm Cl ⁻		0.002	0.003	0.003

2. 在硫酸中

化学肥料、染料、造纸及人造纤维等工业都需要耐硫酸腐蚀的不锈钢, 这些工业使用