

· 专题讨论 ·

## 含氮双相不锈钢及其冶金工艺

李学锋<sup>1</sup> 李正邦<sup>2</sup>

(1 太原钢铁(集团)有限公司品质部,太原 030003; 2 钢铁研究总院,北京 100081)

**摘 要** 铁素体-奥氏体双相不锈钢比奥氏体不锈钢有较高的机械性能、优良的耐应力腐蚀和点蚀性能以及较低的价格(Ni 含量低),特别是通过降低钢中的碳含量和增加氮含量而改善了钢的可焊性。双相钢中含较高的氮含量有两个有利的因素:抑制  $\delta$ -铁素体的形成和提高抗点蚀当量。介绍了 4 种不同类型的含氮双相不锈钢和常用双相不锈钢的牌号和化学成分、双相不锈钢 5 种冶金工艺、太钢双相不锈钢的生产、高氮双相不锈钢的形变热处理以及双相不锈钢的研究和发展趋势。

**关键词** 含氮 双相不锈钢 冶金工艺

## Nitrogen-Bearing Duplex Stainless Steel and Its Metallurgical Technology

Li Xuefeng<sup>1</sup> and Li Zhengbang<sup>2</sup>

(1 Quality Department, Taiyuan Iron and Steel (Group) Co Ltd, Taiyuan 030003;  
2 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

**Abstract** As compared with austenite stainless steel, the ferrite-austenite duplex stainless steel has higher mechanical properties, excellent stress and pitting corrosion, and lower cost due to lower Ni content, especially improve weldability of steel due to lower carbon content and higher nitrogen content in steel. Higher nitrogen content in duplex stainless steel has two favourable factors: depressing formation of  $\delta$ -ferrite and increasing pitting resistance equivalent. The 4 kinds of nitrogen-bearing duplex stainless steel grades, and designation and chemical compositions of conventional duplex stainless steel; 5 kinds of metallurgical processes; production of duplex stainless steel at Taiyuan Steel, thermomechanical processing for duplex stainless steel and trend of research and development of duplex stainless steel are presented in this article.

**Material Index** Nitrogen-Bearing, Duplex Stainless Steel, Metallurgical Process

双相不锈钢自 70 多年前问世以来,经过不断改进以满足各种要求。为提高性能,一个重要的手段就是合金化加氮。国内的双相不锈钢目前只处于国外第 2 代双相不锈钢的发展水平,钢中的氮含量在 0.20% 以下,而国外已经步入市场的含氮在 0.25% ~ 0.35% 的超级双相不锈钢,属于第 3 代双相不锈钢,在我国仍处于研发阶段。

### 1 含氮双相不锈钢的特点

双相不锈钢(duplex stainless steel)已构成一个钢类,表现为铁素体-奥氏体双相组织,两相中的铬含量均超过 13%,且铁素体和奥氏体的体积分数大体相当。

与奥氏体不锈钢相比,双相不锈钢的优势为高的机械性能(固溶强化,晶粒细化,沉淀硬化),优良的耐应力腐蚀和点蚀性能以及较低的价格(镍含量低),特别是通过降低碳含量和增加氮含量从而改善了钢的可焊性<sup>[1,2]</sup>。

由于双相钢的细晶粒组织,在退火状态下其屈服强度为退火奥氏体钢类的两倍而钢的韧性不会降低。与奥氏体不锈钢相比,双相不锈钢因铁素体在 250 °C 以上和 -50 °C 以下具有脆性(475 °C 脆性,  $\sigma$ -相脆性)而不宜使用。

目前至少有 4 种不同类型的双相不锈钢:

(1) 23Cr-4Ni-0.10N 类低价不含钼双相不锈钢,替代 304 和 316 奥氏体不锈钢;PRE 值(抗点蚀当量)约 25;

(2) 22Cr-5Ni-3Mo-0.17N 型双相不锈钢,耐蚀性介于 316 奥氏体不锈钢和 6% Mo + N 超级奥氏体钢之间,PRE 值约 35;

(3) 含不同钼和氮(有时加铜和钨)的 25% Cr 双相不锈钢,PRE 值为 30 ~ 39;

(4) 25Cr-7Ni-3.7Mo-0.27N 型超级双相不锈钢,PRE 值 > 40。

抗点蚀当量 PRE 值由下式确定<sup>[1,3]</sup>:

$$\text{PRE} = \% \text{Cr} + 3.3 \times \% \text{Mo} + 16 \times \% \text{N}$$

当量 PRE 值增加则提高耐局部腐蚀性能。钢中氮含量较高有两个有利因素:抑制  $\delta$ -铁素体的形成和提高抗点蚀当量。

目前,在 GB4237-1992 标准中只有 0Cr26Ni5Mo2 和 00Cr18Ni5Mo3Si2 两个牌号列入国家标准,其余生产品种全部采用企业标准生产或直接采用国外标准生产。表 1 列出了常用双相不锈钢的牌号、

表 1 常用含氮双相不锈钢的牌号、制造商及化学成分

Table 1 Designation, producer and chemical compositions of conventional nitrogen-bearing duplex stainless steel

标准号	制造商	牌号	化学成分/%							抗点蚀当量 PRE
			C	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	
UNS S32304	Sandvik	SAF2304	0.03	23.0	4.0	0.2	0.10	0.2	-	25
	Industeel	UR35N	0.03	23.0	4.0	0.2	0.10	0.2	-	25
	Sumitomo	DP11	0.03	23.0	4.0	-	0.10	-	-	25
UNS S31803	Sandvik	SAF2205	0.03	22.0	5.2	3.1	0.18	-	-	35
	Avesta	2205								
	Industeel	UR45N	0.03	22.0	5.5	3.0	0.15	-	-	34
	Industeel	UR45N +	0.03	22.8	6.0	3.3	0.18	-	-	36
	Krupp Stahl	FALC223	0.03	22.0	5.3	3.0	0.17	-	-	35
	Sumitomo	DP8	0.03	22.0	6.0	3.0	0.14	-	-	34
UNS S31500	DMV	2205	0.03	22.0	5.2	3.1	0.17	-	-	35
	Sandvik	3RE60	0.03	18.5	5.0	2.7	0.10	-	-	29
UNS S32900	Sumitomo	DP1	0.03	18.5	5.0	2.7	-	-	-	27
	Sandvik	5RD58	0.08	25.0	4.5	1.5	-	-	-	30
UNS S32950	Sumitomo	DP6	0.08	25.0	5.0	2.0	-	-	-	32
	Carpenter	Carp 7Mo +	0.03	27.0	4.8	1.8	0.25	-	-	35
UNS S32550	Langly	Ferralium255	0.05	25.0	6.0	3.0	0.18	1.8	-	38
	Climax	Alloy381	0.03	25.0	7.0	3.9	0.15	-	-	38
	Industeel	UR52N	0.03	25.0	6.5	3.0	0.17	1.5	-	38
UNS S31200	Industeel	UR47N	0.03	25.0	6.5	3.0	0.17	0.2	-	38
UNS S31250	DMV	25.7	0.03	25.0	6.5	3.0	0.18	-	-	38
	VEW	A905	0.03	26.0	3.7	2.3	0.34	-	-	39
UNS S31260	Sumitomo	DP3	0.03	25.0	6.5	3.0	0.16	0.5	0.3	38
	Sumitomo	DP12	0.03	25.0	7.0	2.7	0.14	-	-	36
UNS S32750	Sandvik	SAF2507	0.03	25.0	7.0	4.0	0.27	-	-	42
UNS S32760	Weil	Zeron100	0.03	25.0	7.0	3.2	0.25	0.7	0.7	41
UNS S32520	Industeel	UR52N +	0.03	25.0	6.0	3.3	0.24	1.5	-	40
	DMV	25.7N	0.03	25.0	7.0	4.0	0.25	0.5	0.5	43
UNS S39274	Sumitomo	DP3W	0.03	25.0	6.7	3.1	0.26	-	2.0	43
UNS S39277	CSM	DTS25.7NWCu	0.03	25.0	7.5	3.9	0.28	1.7	1.0	44

制造商及化学成分。

## 2 含氮双相不锈钢的冶炼工艺

氮的溶解度随气氛中氮分压的增加而显著提高,随着温度的降低也有一定程度提高。因此在 AOD 冶炼条件下,倾向于在较低温度下向钢液吹氮,增加不锈钢中的氮含量。

Mo、Mn、Cr、V、Nb、Ti 等元素降低氮在钢液中的活度从而提高氮的溶解度。如需在热处理期间溶解氮化物,可加少量 V、Nb 和 Ti。Ni、Cu、Si、C 等元素降低钢液中氮的溶解度,应尽可能控制在下限含量<sup>[4]</sup>。

作为实用的氮合金化冶炼方法,有以下几种:

(1) 等离子炉合金化。等离子加热器将气体加热到 5 000 ~ 30 000 K 使部分离子化,根据等离子钢液吸氮热力学计算,压力为 1 MPa,仅用氮气增氮,使奥氏体氮含量达 0.87%<sup>[5]</sup>。

(2) 真空感应炉合金化。真空感应炉熔炼提供密闭的熔炼空间,使熔炼期间保持所需要的氮气压力,可以控制氮的添加量。钢水在这种炉中进行大量氮合金化是通过气相来实现的,日本不锈钢公司曾使用该法生产出了含氮达 0.80% 的 20Cr-10Ni 奥氏体不锈钢<sup>[6]</sup>。

(3) 增压电渣重熔法。即采用一定成分的电极,在具有一定压力的密封容器中重熔。在 PESR 过程中,超过溶解度极限的氮合金化需要采用固

态含氮添加剂,如 FeCrN、CrN、SiN 等进行连续加氮,此法可获得含氮量超过 1% 的不锈钢<sup>[4,6,7]</sup>。

(4) 钢液底吹氮气合金化。通过 AOD 或 VOD 底部透气孔向熔池进行吹氮,在增氮同时还促进了钢液的搅拌作用。上钢五厂钢研所采用真空感应加电渣重熔工艺路线,冶炼出含氮量为 0.45%~0.65% 的高氮不锈钢;浙江久立公司采用 AOD 底吹氮并添加含氮合金,冶炼了含氮量达 0.56% 的 2Cr-15Mn 含氮不锈钢<sup>[8]</sup>;太钢采用 AOD 精炼工艺,成功使用该法大批量冶炼出含氮量为 0.10%~0.16% 的双相不锈钢。

(5) 粉末冶金生产法。固态最适合在低于、甚至高于溶解度极限的情况下使氮化物析出而加进高的氮含量。通过热等静压的粉末冶金法将氮化物(CrN)嵌入钢的基体中<sup>[4]</sup>。

### 3 高氮双相不锈钢的形变热处理

双相不锈钢通过普通机械热处理(形变热处理),可以得到 1~3 μm 超细晶粒的 α+γ 组织,即经热轧的 α+γ 组织的双相不锈钢在 α 单相区固溶处理,随后进行过饱和 α-相大变形量(85%)冷轧,接着在 α+γ 区时效。因为变形 α-相在时效过程很易回复,γ-相在 α 亚晶界上析出。这种细的组织也可以通过热轧材大变形量冷轧后进行短时退火后形成条形的 α+γ 组织<sup>[9]</sup>。

第二相的存在增加了基体相的应变硬化速率,在氮合金化的双相不锈钢中,铁素体是更有延展性的相,采用正确的轧制道次和工艺制度,即使是高氮合金化的双相不锈钢也能加工成形<sup>[10]</sup>。

### 4 太钢含氮双相不锈钢的生产

自 1998 年起,太钢开发了 00Cr18Ni5Mo3Si2N、

00Cr22Ni5Mo3N、00Cr25Ni7Mo3N 等含氮双相不锈钢。其主要生产工艺流程为:18 t EF 化钢→40 t AOD 精炼→1 280 mm 立式连铸→Φ1 000 mm 初轧开坯→4 辊轧机中厚板轧制。

太钢 AOD 在冶炼前期吹氮,后期吹氩脱氮,进行氮含量精确控制,氮控制精度达 ±0.013 5%,最大精度可达 ±0.01%。表 2 是 AOD 冶炼各期氮含量的变化。

表 2 太钢 AOD 冶炼含氮不锈钢时各期钢中氮含量的变化

Table 2 Variation of nitrogen content in steel during each phase of AOD melting nitrogen-bearing stainless steel at Taiyuan Steel

冶炼各期	氮含量/10 <sup>-6</sup>
兑钢	470
I 期末	1 386
II 期末	2 199
III 期末	2 598
预还原	2 806
精炼期	1 930
出钢	1 271

### 5 双相不锈钢的研发动向

节约型双相不锈钢由于降低了钢中镍含量而以锰、氮代之,显著降低了双相不锈钢的制造成本。其中较为典型的钢种有:2101 LDX 双相不锈钢,其有效成分范围(%):0.03~0.05C、4~6Mn、21~22Cr、1.0~1.5Ni、0~1Cu、0.20~0.25N; AK NIRONIC 19D 双相不锈钢,主要成分为 5% Mn、20% Cr、1.1% Ni、0.13% N。这 2 个钢种屈服强度与其它双相不锈钢处于同一水平,耐腐蚀性能在很多情况下与 316 相同,同时由于较低的铬、钼含量,热稳定性强。

### 参考文献

- 1 Vannevik H, Nilsson J O, Frodigh J, et al. Effect of Elemental Partitioning on Pitting Resistance of High Nitrogen Duplex Stainless Steels, *ISIJ International*, 1996, 36(7): 807
- 2 Liao J. Nitride Precipitation in Weld HAZS of a Duplex Stainless Steel, *ISIJ International*, 2001, 41(5): 460
- 3 Uggowitzer P J, Magdowski R, Speidel M O. Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels, *ISIJ International*, 1996, 36(7): 901
- 4 Berns H. Manufacture and Application of High Nitrogen Steels, *ISIJ International*, 2002, 23(6): 1
- 5 李正邦. 特种冶金新技术. 特殊钢, 2002, 23(6): 1
- 6 颜慧成, 刘 浏. 含氮奥氏体不锈钢及其冶炼工艺. 不锈钢, 2003(4): 12
- 7 李正邦. 21 世纪电渣冶金的新进展. 特殊钢, 2004, 25(5): 1
- 8 高亦斌, 陈根保, 金卫强. AOD 精炼高氮奥氏体不锈钢 1Cr22Mn15N 的工艺实践. 特殊钢, 2005, 26(2): 51
- 9 Maki T, Furuhashi T, Tsuzaki K. Microstructure Development by Thermomechanical Processing in Duplex Stainless Steel, *ISIJ International*, 2001, 41(6): 571
- 10 Akdut N, Foc J. Microstructure and Deformation Behavior Nitrogen Duplex Stainless Steels, *ISIJ International*, 1996, 36(7): 883

李学锋(1964-),男,教授级高工,从事不锈钢工艺、技术、品种和质量的研究和管理。