

· 工艺材料进展 ·

高氮奥氏体不锈钢的研究进展

刘海定 王东哲 魏捍东 李永友 胥忠伟 孙 威
(国家仪表功能材料工程技术研究中心,重庆仪表材料研究所,重庆 400700)

摘要 高氮奥氏体不锈钢由于具有强度高、韧性好、无磁、耐腐蚀性能佳及晶间腐蚀敏感性低等诸多独特优点而得到越来越广泛的应用,但基础理论和制造技术方面的研究仍相对落后。文中分析了高氮奥氏体不锈钢的研发历程和冶金理论现状,综述了高氮奥氏体不锈钢的钢种、成分、制造工艺和力学性能,以及该钢的发展与展望。

关键词 高氮钢 奥氏体不锈钢 冶炼工艺 力学性能 发展与展望

Research Progress in High Nitrogen Austenite Stainless Steel

Liu Haiding, Wang Dongzhe, Wei Handong, Li Yongyou, Xu Zhongwei and Sun Wei
(National Engineering Research Center for Instrument Functional Materials, Chongqing Instrument Materials Research Institute, Chongqing 400700)

Abstract High nitrogen austenite stainless steel has been more and more widely used in industrial field as it has many distinctive advantages such as high strength, better toughness, non-magnetic, nice corrosion resistance and low sensitiveness on grain-boundary corrosion, but of which the research in basic theory and manufacturing technology are relatively backward. The development history and present status of metallurgical theory of high nitrogen austenite stainless steel are reviewed in this paper, and the steel grade, chemical composition, manufacturing process and mechanical properties of high nitrogen austenite stainless steel and its development and prospect are summarized.

Material Index High Nitrogen Steel (HNS), Austenite Stainless Steel, Smelting Process, Mechanical Property, Development and Prospect

随着冶金及材料技术的进步,不锈钢实际氮含量逐渐提高并超过了常压条件下所能达到极限值,使之成为有别于300系和200系的具有优异性能的新钢种^[1,2]。

高氮型奥氏体不锈钢的强度是传统奥氏体不锈钢的2~4倍,而且韧性仍然可以与之媲美。此外由于氮含量较高,可在极低Ni含量的情况下,获得全奥氏体结构。同时氮含量的增加还有利于提高不锈钢的抗点蚀及抗应力腐蚀的性能,降低晶间腐蚀敏感性^[1-5]。

1 高氮奥氏体不锈钢的研发历程

图1^[6]给出的是含氮不锈钢氮含量不断提高的发展趋势。实质上含氮奥氏体不锈钢的研发可追溯到20世纪50年代或更早一些的时期^[5]。进入20世纪60年代,含氮不锈钢氮含量并不是很高,部分牌号被归纳到200系里。直到80年代以后,在深入研究了Cr、Mo等主要元素对氮溶解度的影响规律之后,才逐渐开发出更高氮含量的高铬、高锰或高钼奥氏体不锈钢,其中包括Microfer3033、P900、Avesta654SMO、P2000和Cromanite等^[7]。

表1列出的是典型高氮奥氏体不锈钢的化学成

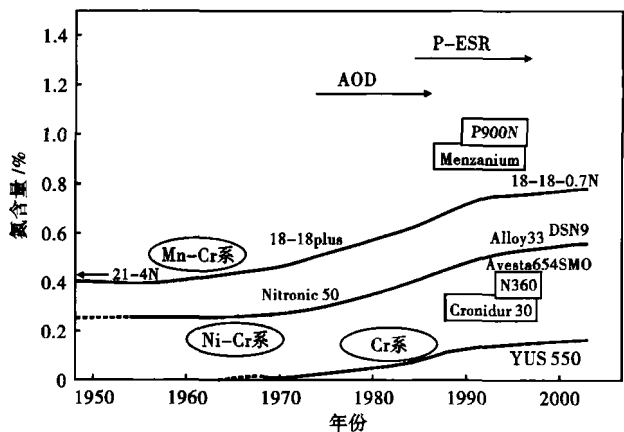


图1 含氮不锈钢氮含量不断提高的趋势
Fig. 1 Trends of increasing nitrogen content in nitrogen-bearing stainless steels over the years

分(以普遍认同的氮含量 $\geq 0.4\%$ 为界限),包括3个UNS牌号。由成分可以看出,几乎都属于Cr-Mn-N系。从当前的发展趋势看,高氮奥氏体不锈钢短期内均难以突破Cr-Mn-N的研发思路。目前国内外都尚未制定专门的高氮奥氏体不锈钢标准,大多是制造商各自命名的合金牌号。

2 高氮奥氏体不锈钢研发的理论基础

在实际熔炼过程中,氮传输到熔体中则需要依

表 1 典型高氮奥氏体不锈钢的化学成分 / %
Table 1 Chemical composition of typical high nitrogen austenite stainless steels / %

合金牌号	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	P	S	其它
URANUS [®] B46 (UNS S34565)	<0.03	0.40	24	4.5	17	4.5				
URANUS [®] B66 (UNS S31266)	<0.025	>0.50	24	3	22	6				Cu 1.5
AL4565 TM (UNS 34565)	0.01	0.45	24	6	17	4.5				
DSN9	0.03	0.50	23	6	10	2				
SeaFast	0.02	0.40	22.75	4.25	17.75	5.5	0.45			
15-15HS [®]	≤0.04	0.5~0.8	18~21	16~19	≤3.0	0.5~3.0	≤1.0	≤0.050	≤0.050	
Cromanite	≤0.08	0.4~0.6	18~20	9.5~11	≤1.0		≤1.0	≤0.045	≤0.015	
P550	≤0.05	0.5~0.6	17.5~19	18.5~20	≤1.5	≤0.8	≤0.5			
P580	≤0.05	0.75~0.9	20.5~22	22~24	≤2.5	≤1.0	≤0.5			
Amagnit 600	≤0.05	0.45~0.8	16.5~19.5	18~22	≤2.0	≤1.0				
Datalloy 2 TM	0.03	0.40	15.3	15.1	2.3	2.1	0.3			
Staballoy AG17 TM	0.03	0.50	17.0	20.0	2.3	0.5	0.4			
NMS 140	0.02	0.62	18.75	19.50	1.75	1.00	0.35	0.035	0.005	
P900	<0.12	0.50	18.5	18.5			1.00			
P900N	<0.12	1.00	18.5	18.5	<1.00		1.00			
P2000	<0.15	0.75~1.0	16~20	12~16	<0.3	2.5~4.2	<1.0	<0.050		Al <0.1, V <0.2, Nb <0.25

靠两种途径^[1]: (1) 通过气体-熔体界面反应, 将 N₂ 分子分解成熔体可以吸收的原子形态的氮; (2) 通过向熔体中加入含氮合金进行成分调整。对于前者, 钢液增氮主要受到氮气向液相传质过程的限制。该传质过程主要受到氮在液态钢中溶解度的影响。对于后者, 一般可借助扩散理论进行分析研究, 不过氮在钢液中的溶解度同样起着关键的作用。

对于氮在纯铁中溶解度的问题, 国内外开展的研究比较多^[8-12]。与纯铁不同, 氮在铁基多元合金中溶解度是合金种类、合金含量、温度和氮分压等参量的复杂函数。早期的工作主要借助西华特定律 (Sievert's law) 对液态和固态铁中氮溶解过程的热力学性质进行测定和计算。在较低压力或中低氮范围内, 钢液中氮溶解度与西华特定律吻合较好; 但在高氮、高压下, 氮在钢液的溶解度和氮分压的关系与西华特定律会有所偏差。

多年来氮在不锈钢中平衡溶解度的理论研究对高氮不锈钢的发展起到了有力的推动作用, 但生产过程中要获得高的氮含量还取决于两个重要因素^[12,13]: (1) 钢水吸氮的动力学问题; (2) 高氮不锈钢凝固控制理论。早期的研究认为含氮不锈钢的凝固会产生气泡问题, 从而影响钢锭致密。如今气泡问题已不再是高氮钢研制的主要问题。不过要获得更高的收得率和氮含量, 仍有赖于对高氮钢的熔炼和凝固进行有效控制。

3 高氮不锈钢的制造工艺

氮合金化方法大致包括加压熔体氮合金化、加

入含氮中间合金进行合金化和凝固状态下氮合金化等^[2,3,7]。后者主要包括粉末冶金、固体渗氮或吸氮等技术。在液态冶金方面, 高氮不锈钢发展早期大多采取加压冶金的途径。加压冶炼技术较大程度上取决于基础工艺装备。针对高氮钢冶炼的技术特点, 德国、保加利亚、乌克兰、奥地利和日本等国均研制出了各自的加压冶炼设备, 极大地推动了高氮钢加压冶炼技术的发展^[5,7]。目前一些国家的大型炼钢厂已经具备在高于 6 MPa 的氮气压力下大量熔炼和浇注高氮钢的能力 (实验室甚至高达 10 MPa), 钢中的氮含量甚至高达 1%^[7]。

经过多年发展, 现已成功开发的高氮钢的加压冶炼技术主要有^[5,7,14,15] 加压感应炉熔炼法 (PIM)、加压等离子熔炼法 (PARP)、加压电渣重熔法 (PESR)、加压电弧渣重熔 (ASRP)、大熔池法 (BSB) 和热等静压熔炼法 (HIP) 等。表 2^[5,7,13-15] 给出的是各种加压冶炼工艺技术的粗略对比。总的看来, 加压冶炼工艺不同程度上存在设备复杂、高压气体

表 2 目前高氮不锈钢加压冶炼工艺对比
Table 2 Comparison between pressure smelting processes for high nitrogen stainless steels at present

冶炼工艺	设备要求	工艺要求	能耗	生产成本	规格限制	水平阶段
PIM	较高	高	中等	中等	无	实验室
PARP	高	较高	高	较高	有	工业化
PESR	高	高	较高	较高	有	工业化
ASRP	中等	中等	中等	较高	无	工业化
BSB	较高	较高	较低	较高	无	工业化
HIP	高	高	高	高	有	实验室

危险、工艺控制困难和生产成本高等问题,因此限制了加压工艺的推广应用。

常压冶炼技术由于不需要高压,采用电炉、电弧炉或者普通感应炉就可完成,成本优势非常显著^[7,18],因此逐渐受到了更多的关注。对于中低氮不锈钢,在常压条件下就可进行熔炼和浇注,目前在国内外均已实现了工业化生产。对于高氮钢来说,常压冶炼技术面临更大难度。尽管已有成功开发出氮含量高达0.7%的奥氏体不锈钢的信息报道,但在高氮加入及其稳定性控制方面仍缺乏有效措施。

目前常压冶炼方法主要有^[1,2,14,15]:(1)在熔炼过程中将 FeCrN、CrN、MnN 或 Si₃N₄ 等中间合金加入到熔池中,以调整合金成分。(2)向 AOD 熔池底吹氮气。在 AOD 炉中使用氮气代替氩气冶炼含氮不锈钢是一种有效的增氮手段。目前国内 80% 以上的含氮不锈钢都是采用 AOD 方法生产^[13]。除了吹氮冶炼技术之外,有研究借鉴氮化铁合金的冶炼工艺和热处理工艺中的表面氮化技术,利用氨气作为钢液的气体氮化介质,进行吹氮冶炼高氮钢,结果表明,钢液中氨气增氮效果比氮气增氮效果提高了 18% ~ 75%^[1,2,13,15]。

4 高氮奥氏体不锈钢的力学性能

传统奥氏体不锈钢在冷加工强化时,部分钢种会形成马氏体相,从而具有磁性。相比之下,高氮奥氏体不锈钢不仅具有高得多的抗拉强度和屈服强度,以及不明显降低的塑性和韧性,而且即便进行大变形的冷加工,也不易形成铁素体和发生形变诱发马氏体转变^[16]。从表 3 可以看出,高氮奥氏体不锈钢加工态的强度比固溶态有显著提高,同时韧性仍然保持在极高的水平。

一般认为氮对力学性能的作用机理主要有两个^[7]:(1)形成了间隙固溶体;(2)导致电子结构发生了变化。尽管本质机理未获深入探明,但各国研究者对氮的作用规律开展了大量研究^[20-29]。与其他任何溶质相比,氮固溶于奥氏体面心立方晶格不仅能够产生最大的晶格畸变,对位错有最大的钉扎作用,对奥氏体晶界也能起到最大的强化作用。此

表 3 高氮奥氏体不锈钢典型室温力学性能

Table 3 Typical mechanical properties of high nitrogen austenite stainless steels at ambient temperature

合金牌号	状态	抗拉强度/ MPa	屈服强度/ MPa	伸长率/ %	断面收缩率/ %	硬度
15-15HS®	固溶态	828	490	56	79	HRB95
Cromanite	固溶态	850	550	50		HB250
URANUS® B46	固溶态	650	420	40		
URANUS® B66	固溶态	750	420	50		
AL4565™	固溶态	903	469	47		HRB90
Datalloy 2™	固溶态	827	760	18	45	HRC33
Staballoy AG17™	固溶态	827	760	18	45	HRC33
P2000	固溶态	930	615	56.2	77.5	
NMS 140	加工态	148 ~ 162 (ksi)	127 ~ 148 (ksi)	30 ~ 22	68 ~ 60	HB311 ~ 341
P550	加工态	150 (ksi)	140 (ksi)	20	50	HB300 ~ 400
P580	加工态	150 (ksi)	140 (ksi)	20	50	HB350 ~ 450
Amagnit 600	加工态	150 (ksi)	140 (ksi)	20	50	HB300

外,细晶强化也是一个重要的强化途径^[7]。与 304 不锈钢相比,高氮奥氏体不锈钢的细晶强化效果显著得多^[23]。

图 2^[7]给出的是不同处理手段对高氮钢屈服强度提高的作用及其发展。可以看出,冷加工对提高强度的作用最显著。在锻造条件下,终锻温度越低,晶粒越细,强度越高,尽管韧性略有下降,但仍然保持在很高的水平^[18,19]。在冷加工条件下,孪晶是最主要的强化机理。由于氮的固溶作用,经历大变形量之后会出现高密度的变形孪晶。在低 Ni、低 Ni-Cr-Mn 或 Cr-Mn 钢中,变形孪晶的形成会有利于强度的提高。此外孪晶带的形成以及织构的出现也会提高不锈钢的强度。研究表明^[5,7,17-29],高氮奥氏体不锈钢的强度随氮含量的增加而增加,随变形量的增大而增大^[5],这与氮含量明显提高了不锈钢冷作硬化系数密切相关^[17-29]。

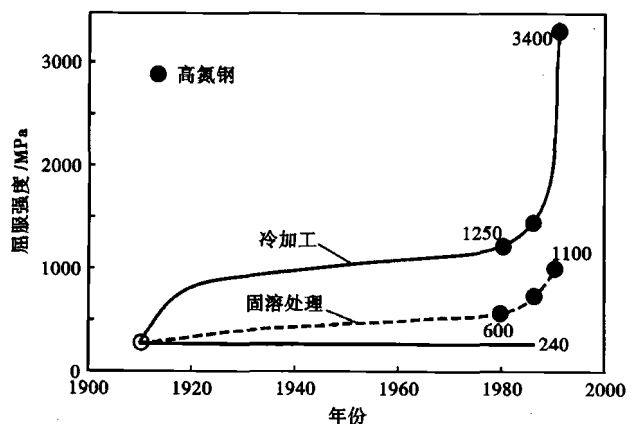


图 2 处理工艺对稳定奥氏体屈服强度的影响及其发展趋势
Fig. 2 Effect of treated process on yield strength of stable austenite stainless steels and its developed trend

5 发展与展望

高氮奥氏体不锈钢的研究方向有^[1,2,5,7]:

(1) 加强冶金学基础研究及新钢种开发。一方面要重视氮在各种体系中的溶解度的理论研究, 建立具有适用性的固溶度模型; 另一方面还要对氮在铁基固溶体中的存在形式, 氮对原子间结合点阵缺陷和能量的影响以及高氮不锈钢的热力学性质进行研究。在新钢种开发方面, 具有更高强度、更好耐蚀性和更高低温韧性的 CrMnN、CrMnMoN、CrMnNiN 和 CrNiMnMoN 等合金系具有较大的发展前景。

(2) 加强常压冶炼工艺的研究及相关工艺装备的研制。加强常压冶炼高氮钢的研究与开发, 是国

内冶金与材料界的迫切议题。不过要实现合金中更高的氮含量(约 1%), 那么只能提高冶炼时的压力。因此加强加压工艺装备的研制也具有迫切的必要性。

(3) 加强应用研究及技术推广。高氮奥氏体钢最初的应用主要限于某些特殊场合, 比如发电机转子护环、石油行业用的无磁钻铤以及高端飞行器的轴承组件等, 目前的应用仍欠广泛。采用高性能、低成本的设计和制造工艺是推动高氮钢广泛应用的关键措施。此外, 系统研究高氮钢处理工艺、技术性能及使用效能之间的关系, 也是促进高氮钢推广应用的重要途径。

参考文献

- 徐匡迪, 高玉来, 翟启杰. 低镍不锈钢生产中的若干冶金学问题. 钢铁, 2004, 39(7): 1
- 崔大伟, 曲选辉, 李科. 高氮低镍奥氏体不锈钢的研究进展. 材料导报, 2005, 19(12): 64
- Peter J Uggowitzer, Ruth Magdowski, Markus O Speidel. Nickel Free High Nitrogen Austenitic Steels. ISIJ International, 1996, 36(7): 901
- Takayuki Oshima, Yasuhiro Habara, Kotaro Kuroda. Efforts to Save Nickel in Austenitic Stainless Steels. ISIJ International, 2007, 47(3): 359
- Simmons J W. Overview: High-nitrogen Alloying of Stainless Steels. Materials Science and Engineering 1996, A207: 159
- Katada Yasuyuki. Current Research Activities of ISIJ-HNS Research Group in Japan. Proceedings of International Conference on High Nitrogen Steels 2006, Sichuan, China: 45
- 卡曼奇 U, 曼德里 R, 贝德威. 高氮钢和不锈钢——生产, 性能与应用. 李晶, 黄运华, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006
- 李花兵, 姜周华. 不锈钢熔体中氮溶解度的热力学计算模型. 东北大学学报(自然科学版), 2007, 28(5): 672
- 尹世友, 姜周华, 李阳, 等. 奥氏体不锈钢熔体氮溶解行为的研究. 中国冶金, 2007, 17(3): 38
- 袁志钟, 戴起勋, 程晓农, 等. 氮在奥氏体不锈钢中的作用. 江苏大学学报(自然科学版), 2002, 23(3): 72
- 张峰, 李光强, 朱诚意, 等. 氮在液态 Fe-Cr-Mn(Ni) 系不锈钢中的溶解. 材料与冶金学报, 2005, 4(3): 178
- Balachandran G, Bhatia M L, Ballal N B, et al. Some Theoretical Aspects on Designing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels. ISIJ International, 2001, 41(9): 1018
- 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- Balachandran G, Bhatia M L, Ballal N B, et al. Processing Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels through Conventional Electroslag Remelting Process. ISIJ International, 2000, 40(5): 478
- Masayuki Tendo, Yutaka Takodoro, Kazuhiro Suetsugu, et al. Effects of Nitrogen, Niobium and Molybdenum on Strengthening of Austenitic Stainless Steel Produced by Thermo-Mechanical Control Process. ISIJ International, 2001, 41(3): 262
- 马玉喜. 高氮奥氏体不锈钢组织结构及韧脆转变机制的研究 [博士论文]. 昆明: 昆明理工大学, 2008
- Katsutoshi Orita, Yasumi Ikeda, Tadao Iwade, et al. Development and Production of 18Mn-18Cr Non-magnetic Retaining Ring with High Yield Strength. ISIJ International, 1990, 30(8): 587
- Ustinovshikov Y, Ruts A, Bannykh O, et al. Microstructure and Properties of the High-nitrogen Fe-Cr Austenite. Materials Science and Engineering, 1999, A262: 82
- Yuji Ikegami, Rikio Nemoto. Effect of Thermo-mechanical Treatment of High-nitrogen Containing Cr-Mn-Ni on Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels. ISIJ International, 1996, 36(7): 855
- Hans Berns, Sabine Siebert. High Nitrogen Austenitic Cases in Stainless Steels. ISIJ International, 1996, 36(7): 927
- Satoru Kubota, Yu Xia, Yo Tomota. Work-hardening Behavior and Evolution of Dislocation-microstructures in High-nitrogen Bearing Austenitic Steels. ISIJ International, 1998, 38(5): 474
- Ridolfi M R, Tassa O. Formation of Nitrogen Bubbles during the Solidification of 16%-18% Cr High Nitrogen Austenitic Stainless Steels. Intermetallics, 2003, 11: 1335
- Schino Di, Kenny J M. Grain Refinement Strengthening of a Microcrystalline High Nitrogen Austenitic Stainless Steel. Materials Letters 2003, 57: 1830
- Li Hua-bing, Jiang Zhou-hua, Shen Ming-hui, et al. High Nitrogen Austenitic Stainless Steels Manufactured by Nitrogen Gas Alloying and Adding Nitrided Ferroalloys. Journal of Iron and Steel Research, International, 2007, 14(3): 63
- Nobuo Nakada, Naoki Hirakawa, Toshihiro Tsuchiyama, et al. Grain Refinement of Nickel-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel by Reversion of Eutectoid Structure. Scripta Materialia, 2007, 57: 153
- Kim Y-S, Nam S-M, Kim S-J. Strain Rate Dependence of Deformation Behavior of High-nitrogen Austenitic Steels. Journal of Materials Processing Technology, 2007, 187-188: 575
- Li Hua-bing, Jiang Zhou-hua, Zhang Zu-mi, et al. Mechanical Properties of Nickel Free High Nitrogen Austenitic Stainless Steels. Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium, 2007: 330
- Frechard S, Redjaimia A, Lach E, et al. Dynamical Behaviour and Microstructural Evolution of a Nitrogen-alloyed Austenitic Stainless Steel. Materials Science and Engineering, 2008, A 480: 89
- Lee T-H, Oh C-S, Kim S-J, et al. Deformation Twinning in High-nitrogen Austenitic Stainless Steel. Acta Materialia, 2007, 55: 3649

刘海定(1979-), 男, 硕士, 工程师, 2005年重庆大学毕业, 特种合金的研究和开发。

收稿日期: 2009-02-20