

幕墙连接件用铸态中氮奥氏体不锈钢的力学性能和耐蚀性

王 喜¹ 李忠华¹ 蒋庆林² 吕盛夏¹ 黄军庆¹ 胡 雷¹

(1 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013; 2 江苏东阁不锈钢制品有限公司, 盐城 224212)

摘 要 试验用新型铸态超低碳低镍中氮奥氏体不锈钢 022Cr20Mn10Ni6N (% : 0.023 ~ 0.027C, 9.86 ~ 9.95Mn, 19.24 ~ 20.09Cr, 5.41 ~ 5.42Ni, 0.27 ~ 0.34N) 由 15 kg 中频感应炉冶炼, 并试验研究了铸态 022Cr20Mn10Ni6N 钢与铸态 304 钢 (% : 0.076C, 1.87Mn, 18.02Cr, 8.64Ni) 的组织, 力学性能和耐蚀性。结果表明, 新型铸态不锈钢的力学性能、耐点蚀性能、耐弱酸弱碱均匀腐蚀性能明显优于铸态 304 不锈钢, 新型铸态不锈钢 022Cr20Mn10Ni6N 中性盐雾耐蚀性和 304 钢相当, 可满足大气环境玻璃幕墙金属连接件的应用要求。

关键词 铸态 022Cr20Mn10Ni6N 奥氏体不锈钢 幕墙金属连接件 力学性能 耐蚀性

Mechanical Properties and Corrosion Resistance of As-Cast Medium Nitrogen Austenite Stainless Steel for Glass Curtain Wall Connector

Wang Xi¹, Li Zhonghua¹, Jiang Qinglin², Lü Shengxia¹, Huang Junqing¹ and Hu Lei¹

(1 School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013;

2 Jiangsu Dongge Stainless Steel Manufactures Co Ltd, Yancheng 224212)

Abstract A new as-cast ultra-low carbon low nickel medium nitrogen austenite stainless steel 022Cr20Mn10Ni6N (% : 0.023 ~ 0.027C, 9.86 ~ 9.95Mn, 19.24 ~ 20.09Cr, 5.41 ~ 5.42Ni, 0.27 ~ 0.34N) is melted by a 15 kg medium induction furnace, and the structure, mechanical properties and corrosion resistance of as-cast steel 022Cr20Mn10Ni6N and as-cast steel 304 (% : 0.076C, 1.87Mn, 18.02Cr, 8.64Ni) have been tested and studied. Results show that the mechanical properties, pitting corrosion resistance and anti-weak acid and weak alkali even corrosion of the new as-cast stainless steel are better than that of as-cast stainless steel 304, its neutral salt spray corrosion resistance is equal to as-cast steel 304. The new as-cast steel 022Cr20Mn10Ni6N can meet the application requirement of glass curtain wall metal connector in atmospheric environment.

Material Index As-Cast, Austenite Stainless 022Cr20Mn10Ni6N, Glass Curtain Wall Metal Connector, Mechanical Properties, Corrosion Resistance

自从 20 世纪初,德国 EsseID 发明奥氏体不锈钢以来,其应用和发展迅速,在国民经济和社会发展中越来越占据举足轻重的地位^[1]。目前我国不锈钢消费结构中,用于建筑装饰和公共工程的比例已达 30% 以上,而且仍保持快速增长趋势^[2]。随着中国建筑业的蓬勃发展,通风幕墙结构被越来越广泛地应用在各类建筑项目里,尤其是点支式玻璃幕墙已成为城市标志性建筑的发展趋势。幕墙金属连接件主要包括紧固件和固定件,紧固件常用不锈钢机加工而成;固定件也称为驳接爪,通常用不锈钢精密铸造而成。金属连接件不仅起着连接作用,而且对玻璃面板的热胀冷缩变形和施工偏差具有调节作用,同时要有很好的视觉欣赏性,所以说金属连接件是点支式玻璃幕墙技术的关键所在。但目前行业内没有对不锈钢连接件材料的选用给予严格的区分,仍然缺乏一套完整且详细的选材标准,因而在实际工程应用中造成幕墙结构的诸多安全隐患^[3]。本文以设计的

新型超低碳低镍奥氏体不锈钢 022Cr20Mn10Ni6N 为研究对象,通过与目前金属连接件常用的 304 不锈钢的力学性能、耐腐蚀性能的对比试验,分析其在幕墙金属连接件上应用的可能性。

1 试验原料与样品制备

试验用主要原材料:304L 棒材、YT0 工业纯铁、DJMn99.9 电解锰、V10 微碳铬铁、氮化金属锰,按设计目标成分进行配料计算。表 1 为精炼渣的配比,渣按合金总量的 5% 配料。

试验钢(022Cr20Mn10Ni6N)采用 15 kg 中频感应炉冶炼,制备工艺路线:配料→装料→中频感应炉熔化→精炼(脱氧、合金化)→浇铸→加工样品,本

表 1 精炼渣的成分/%

Table 1 Ingredient of refining slag / %

CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaF ₂
60	10	15	10	5

试验不经过转包,直接采用梅花试棒模型熔模浇铸,出钢温度控制在 1 600 ~ 1 620 °C,浇铸温度 1 550 °C,采用铂铑-铂快速热电偶测温,试验钢的主要化学成分分析结果见表 2。选取试验钢所浇铸的梅花试棒为试验材料,从 1# 和 2# 试验钢中取样加工成拉伸试验的标准样,用线切割的镶嵌样 (mm) 5 × 5 × 5 做金相组织观察和夹杂物的评级;用线切割的 (mm) 20 × 20 × 5 试样做相关的耐蚀性试验。

表 2 022Cr20Mn10Ni6N 钢和 304 钢的主要化学成分/%
Table 2 Main chemical composition of steel 022Cr20Mn10Ni6N and steel 304 / %

钢号	C	Mn	Cr	Ni	N
1#	0.027	9.86	20.09	5.41	0.27
2#	0.023	9.95	19.24	5.42	0.34
304	0.076	1.87	18.02	8.64	-

2 试验方法

2.1 金相组织观察和夹杂物评级

采用 UicaDM2500M 光学显微镜和 JSM-7001F 型场发射扫描电镜及 IE-350 型能谱仪对试验钢和 304 钢的金相组织及夹杂物的形态特征进行观察。按照《GB10561-1989 钢中非金属夹杂显微评定方法》规定对 1# 试验钢样和铸态 304 钢样进行夹杂物的分析评级。

2.2 力学性能和耐腐蚀性能测试

拉伸性能试验按照《GB/T228-2002 金属材料室温拉伸试验方法》,委托国家钢铁材料测试中心进行测定。

按照《GB/T10125-1997 人造气氛腐蚀试验盐雾试验》做中性盐雾试验。盐雾箱的压力维持在 0.8 kPa,温度保持在 (35 ± 2) °C,试样测试面朝上,连续喷雾 168 h。试验在 15 h 后进行第 1 次观察,以后每过 24 h 拍照观察 1 次,观察其宏观耐腐蚀性能。

根据《GB/T17897-1999 不锈钢 FeCl₃ 点腐蚀试验方法》制定点蚀试验案。把符合 HG/T3474-1997 规定的分析纯 (FeCl₃ · 6H₂O) 100 g 溶于 900 mL 0.05 mol/L HCl 溶液中,配制成 6% FeCl₃ 试验溶液,用滤纸过滤掉不溶性杂质。将配置好的溶液倒入烧杯内,放入恒温槽加热至 (35 ± 1) °C 恒温 24 h,实验装置如图 1 所示,通过失重法计算腐蚀速率。

根据《GB10124-1988 金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》做均匀腐蚀测试。用符合 GB/T625-2007 规定的优级纯 H₂SO₄ 和蒸馏水配制成 5% H₂SO₄ 溶液,用符合 GB209-2006 分析纯 NaOH 和蒸

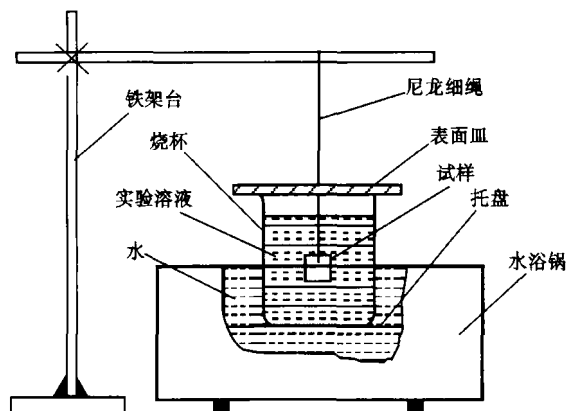


图 1 不锈钢点蚀、均匀腐蚀试验装置图
Fig. 1 Schematics of test device for pitting corrosion and even corrosion of stainless steel

馏水配制成 5% NaOH 溶液,25 °C 恒温下浸蚀 168 h。

3 试验结果与讨论

3.1 金相组织和夹杂物评级

1# 试验钢和 304 钢的铸态金相组织及固溶处理后的组织如图 2 所示。从图 2(a,b) 中可以看出,铸态下奥氏体不锈钢的组织通常为树枝状晶体,在 1# 试验钢的奥氏体组织晶间周围有少量的铁素体,同时可明显看到树枝晶,晶粒上分布了很多针状物质,主要为氮化物的析出物。图 2(c,d) 是经 1 050 °C 下保温 1 h 固溶处理后的组织图,1# 钢中的针状组织明显变小,变成细小的点状析出物,可看出固溶处理能细化晶粒和稳定组织,并使奥氏体组织均匀化。

不锈钢的组织一般有奥氏体、铁素体、马氏体或者双相组织,而组织形态及稳定性关键在于化学成分。Ni 为强烈的奥氏体元素,含量高于 8% 时,其组织一般为奥氏体。N、Mn 同 Ni 一样也是奥氏体元素,本试验钢通过合金化的方法用 N、Mn 元素代替 Ni,同样获得稳定的奥氏体组织。但是 N 与 Cr 易形成 CrN₃ 的析出物,所以奥氏体相中分布了较多的析出物。

按照《GB10561-1989 钢中非金属夹杂显微评定方法》规定对试验钢和 304 钢进行夹杂物的评级试验,结果如表 3。试验钢除了常见的硫化物、氧化物、硅酸盐典型夹杂物外,还有大量的点状氮化物夹杂。

3.2 力学性能

试验钢和 304 钢的拉伸测试结果如表 4 所示,工程应力-应变曲线见图 3。可以看出试验钢的力学性能显著提高,材料的强度随着 N 含量的增加而升高,扣除弹性变形后的伸长率都在 45% 以上,与对比 304 钢样的相近,整体塑性较好。这主要是因为固溶 N

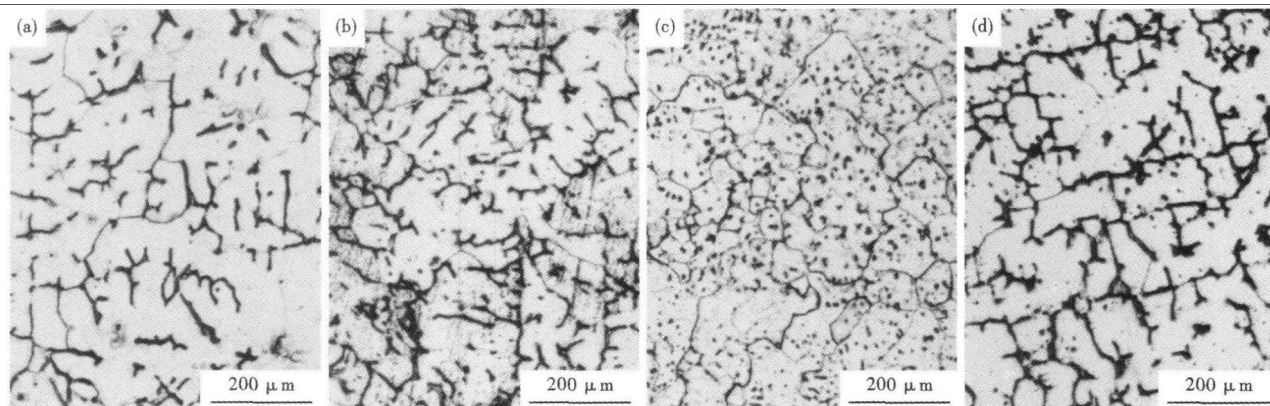


图 2 022Cr20Mn10Ni6N 钢(1#- a,c)和 304 钢(b,d)组织形貌:(a)(b)铸态;(c)(d)1050 °C 固溶

Fig.2 Structure morphology of steel 022Cr20Mn10Ni6N (1#- a, c) and steel 304 (b, d): (a) (b) as-cast; (c) (d) as-cast + solid solution treatment at 1050 °C)

表 3 022Cr20Mn10Ni6N 钢和 304 钢主要夹杂物的分布

Table 3 Distribution of main inclusions in steel 022Cr20Mn10Ni6N and steel 304

钢号	夹杂物/级								晶粒度/级
	A		B		C		D		
	粗	细	粗	细	粗	细	粗	细	
1#	0	0.5	0	1.5	0	0.5	0	1.0	6
2#	0	0.5	0	1.0	0	0.5	0	1.5	6
304	0	1.0	0	1.5	0	1.0	0	0.5	6

表 4 022Cr20Mn10Ni6N 钢和 304 钢的力学性能

Table 4 Mechanical properties of steel 022Cr20Mn10Ni6N and steel 304

钢号	试验温度 t/°C	抗拉强度 R _m /MPa	规定非比例延伸 强度 R _{0.2} /MPa	断后伸长 率 A/%	断面收缩 率 Z/%
1#	23	680	345	45.0	63.0
2#	23	705	365	48.5	63.0
304	23	555	215	45.5	39.5

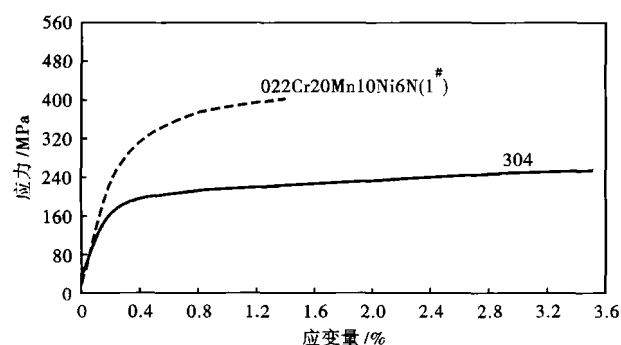


图 3 022Cr20Mn10Ni6N 钢 1# 和 304 钢的应力-应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves of steel 022Cr20Mn10Ni6N 1# and steel 304

能显著提高不锈钢的屈服强度,每加入 0.1% 的氮,其强度提高 60 ~ 100 MPa^[4],而且与碳化物相比,氮化物更稳定、更细小,所以在提高奥氏体不锈钢强度的同时,并不显著损害钢的塑性和韧性。

3.3 耐腐蚀性能

3.3.1 中性盐雾试验

试验钢和 304 不锈钢在经过 168 h 的中性盐雾试验后,表面均无腐蚀点的出现。不锈钢在盐雾环境中可能发生的主要腐蚀类型是点蚀、晶间腐蚀等局部腐蚀。Cr 是最有效的提高耐蚀性的合金元素,随着 Cr 含量的增加耐蚀性提高,试验钢中的 Cr 含量较 304 钢稍高,而 Ni 含量较 304 钢的要低,但在试验时间内两个钢中都未出现宏观的腐蚀点,说明在耐中性盐雾试验能力相当。不锈钢内部微观组织存在缺陷,有晶界、位错、孪晶、夹杂物、裂隙以及成分的不均匀性,存在富 Cr 区与富 Ni 区,富 Cr 区起到降低电极电位的作用,富 Ni 区则是提高电极电位,容易形成多个微电极,当两个邻近的电极存在一定的电位差,以及凹凸不平的表面,形成电解液时,则在不锈钢表面容易形成许多微小原电池。富 Cr 区由于电极电位较低,容易与氧结合,氧化层较厚些,电阻也较大,所以最初的微小原电池中的微电极主要是由富 Ni 区形成,由于电极电位较高,两电极之间的电位差相近,因此不易产生电池腐蚀。

3.3.2 三氯化铁点腐蚀试验

试验钢和 304 钢的耐点蚀试验结果如表 5 所示,宏观腐蚀形貌见图 4。由表 5 腐蚀速率的结果可以看出,试验钢的点蚀速率明显低于 304 钢,试验钢 2# 的抗点蚀效果最好。从宏观腐蚀图上可以看到 1# 试验钢的蚀孔数较少,且蚀坑很小,2# 次之,304 钢的蚀孔数最多,且呈连续状,蚀坑很大。由文献[5]可知,耐点蚀指数 $PREN = Cr + 3.3Mo + 16N$,N 对提高不锈钢耐点蚀性能非常有效。主要因为 N 的加入使钝化膜次表层进一步富 Cr,提高了膜的致密度和稳定性;界面 N 的富集,可以在钝

表 5 022Cr20Mn10Ni6N 钢和 304 钢点蚀试验结果
Table 5 Pitting corrosion test results for steel 022Cr20Mn10Ni6N and steel 304

钢号	腐蚀前质量 $W_{前}/g$	腐蚀后质量 $W_{后}/g$	点蚀失重/ g	点蚀速率/ $[g \cdot (m^2 \cdot h)^{-1}]$
1#	18.264 3	18.006 2	0.258 1	8.96
2#	15.113 4	14.909 4	0.204 0	7.08
304	15.088 4	14.648 0	0.440 4	15.29

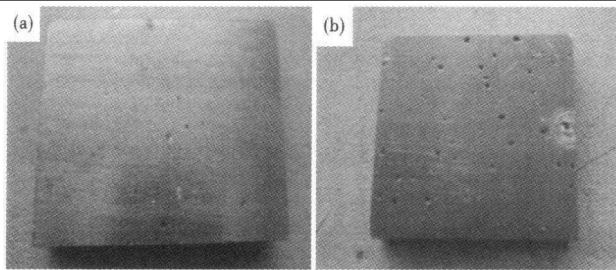


图 4 022Cr20Mn10Ni6N(钢 2#)(a) 和 304 钢(b) 在点蚀试验后的宏观照片

Fig. 4 Macro-photo of steel 022Cr20Mn10Ni6N 2# (a) and steel 304 (b) after pitting corrosion test

化膜与金属界面靠近金属一侧富集,影响再钝化动力学,可迅速再钝化,从而抑制点蚀的稳定生长;另一方面,N 与 Cr 之间的协同作用,N 抑制 Cr 等元素的过钝化溶解,可在局部腐蚀过程中形成更有抗力的表层,提高耐腐蚀的能力。

3.3.3 均匀腐蚀全浸试验

试验钢和 304 钢在 5% H_2SO_4 溶液中均匀腐蚀结果如表 6 所示。从表 6 中可看出,试验钢的硫酸浸泡失重腐蚀率要远低于 304 钢,而硫酸均匀腐蚀率主要反映的是奥氏体不锈钢的耐晶间腐蚀性,表明试验钢的耐晶间腐蚀性要好于 304 不锈钢。这主要是因为试验钢中 C 含量很低,同时 N 的加入提高了钢的抗晶间腐蚀性能的结果。试验钢的 C 含量小于 0.03%,很难形成 $Cr_{23}C_6$,同时不易造成晶间的贫铬区的产生;而 N 加入改善超低碳奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀性能的本质是 N 影响了碳化铬的铬浓度。在超低碳中氮奥氏体不锈钢中,碳化铬沉淀的析出很少,此时 N 的作用主要是:增加钝化膜的稳定性,从而可在一定程度上降低平均腐蚀率;在含 N 较高的钢中虽有氮化铬在晶界析出,但由于氮化铬沉淀速度较慢,而且能有效地降低 Cr 的浓度,不会造成晶界贫铬,对晶间腐蚀影响较小^[6]。

试验钢和 304 钢在 5% NaOH 溶液中均匀腐蚀速率较小且相差不大,说明 N 含量的变化对此钢的耐腐蚀性影响不大,试验钢和 304 钢都只发生了轻微的腐蚀,且从表面上基本观察不出来。在 NaOH

表 6 022Cr20Mn10Ni6N 钢和 304 钢均匀腐蚀全浸试验结果/ $(mm \cdot a^{-1})$

Table 6 Results of even corrosion immersion test for steel 022Cr20Mn10Ni6N and steel 304 / $(mm \cdot a^{-1})$

钢号	5% H_2SO_4 腐蚀率	5% NaOH 腐蚀率
1#	4.27×10^{-2}	7.44×10^{-6}
2#	7.44×10^{-3}	4.46×10^{-6}
304	0.16	2.98×10^{-5}

溶液中,Fe-Mn 可以发生钝化,钝化膜主体是一些 Fe、Mn 的金属氧化物,这种锈层稳定性好且组织细小致密,可以有效地隔离腐蚀介质与钢基体的接触,阻止水和酸根的侵入^[7],同时因其具有极高的阻抗,极大地减缓了腐蚀阳极区和阴极区之间的电子迁移,从而降低了电化学反应的速度,抑制了内部钢材的腐蚀^[8]。

4 结论

(1) 试验钢 022Cr20Mn10Ni6N 成分设计合理,通过降低 C,提高 Mn、N 含量的方法可以有效地降低奥氏体不锈钢中的 Ni 含量。

(2) 试验钢的综合力学性能较 304 钢有较大的提高。

(3) N 含量的增加能提高奥氏体不锈钢的耐点蚀性能和耐晶间腐蚀性能。

(4) 在常温大气环境弱腐蚀介质条件下,试验钢有替代 304 不锈钢用于玻璃幕墙金属连接件生产的可行性。

参考文献

- Padilha A F, Prrios P R. Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels. ISIJ International, 2002, 42(4): 325
- 鲁文杰, 邵登乔. 建筑幕墙中不锈钢的应用与特征. 幕墙专栏, 2009, 2(12): 6
- 吴 媛, Uif Nbrnberger. 幕墙不锈钢挂件的腐蚀问题. 腐蚀与防护, 2008, 29(1): 7
- 许崇臣, 冈毅民. 氮含量对高纯奥氏体不锈钢耐蚀性能的影响及机理的研究. 钢铁研究学报, 1996, 8(11): 20
- Hans Berns. Manufacture and Application of High Nitrogen Steels. Z Metallkd, 1995, 86(3): 156
- 郎宇平, 康喜范. 超级高氮奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能及氮的影响. 钢铁研究学报, 2001, 13(1): 30
- 朱雪梅, 张彦生. Fe-Mn 合金在 NaOH 水溶液中形成的钝化膜的 AES/XPS 研究. 大连铁道学院学报, 1996, 17(3): 32
- Masato Yamashita, Hideaki Miyuki, Hiroo Nagano, et al. Compositional Gradient and Ion Selectivity of Cr-substituted Fine Goethite as the Final Protective Rust Layer on Weathering Steel. Tetsu-to-Hagane, 1997, 83(7): 448

王 喜(1984-), 男, 硕士, 2008 年重庆理工大学毕业, 高性能钢铁材料的开发冶炼和应用研究。

收稿日期: 2011-01-13