

氮对 316LN 奥氏体不锈钢力学性能和耐蚀性的影响

陈海涛¹ 罗毅军²

(1 钢铁研究总院特殊钢研究所, 北京 100081; 2 中国核动力研究设计院设计所, 成都 610041)

摘要 试验用 316LN 钢 (wt% : 0.015C, 0.65Si, 0.90Mn, 17.3Cr, 12.8Ni, 2.6Mo, 0.018 ~ 0.200N) 由 50 kg 真空感应炉冶炼, 破真空后加入氮化铬铁, 铸锭锻成 $\Phi 20$ mm 棒材和热轧成 4 mm 板材, 并分别经 1 100 °C 30 min 和 10 min 水淬固溶处理。研究表明, 316LN 不锈钢每增加 0.010% 的氮, 抗拉强度提高 9 MPa, 屈服强度提高 7 MPa; 伸长率降低 0.55%, 氮含量对断面收缩率没有影响, 约保持在 72.5%; 氮强烈提高 316LN 不锈钢的耐点蚀性能, 每增加 0.010% 的氮, 其点蚀击穿电位提高 7 mV; 添加适宜的氮 (0.079% N), 可以改善 316LN 不锈钢的耐晶间腐蚀性能, 过高的氮含量 (超过 0.120% N) 对晶间腐蚀性能有害。

关键词 氮 316LN 奥氏体不锈钢 拉伸性能 点腐蚀 晶间腐蚀

Effect of Nitrogen on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Austenite Stainless Steel 316LN

Chen Haitao¹ and Luo Yijun²

(1 Institute for Special Steels, Central of Iron and Steel Institute, Beijing 100081;
2 Design Institute, Nuclear Power Institute of China, Chengdu 610041)

Abstract The steel 316LN for test (wt% : 0.015C, 0.65Si, 0.90Mn, 17.3Cr, 12.8Ni, 2.6Mo, 0.018 ~ 0.200N) is melted by a 50 kg vacuum induction furnace, adding chromium nitride in atmosphere after vacuum refining. The ingot is forged to $\Phi 20$ mm bar and hot-rolled to 4 mm sheet, then solid-solution-treated respectively at 1 100 °C for 30 min and 10 min, water quenching. Research results show that with increasing every 0.010% N in stainless steel 316LN, the steel tensile strength and yield strength increase respectively by 9 MPa and 7 MPa, but the steel elongation decreases by 0.55%, while the nitrogen content in steel on steel reduction of area has no influence, it keeps to about 72.5%; the nitrogen strongly improves the pitting corrosion resistance of stainless steel 316LN, with increasing every 0.010% N, the pitting breakdown potential increases by 7 mV; and appropriate adding nitrogen in steel (0.079% N) is available to improve intergranular corrosion resistance of stainless steel 316LN, but excessive nitrogen content (more than 0.120% N) is harmful to intergranular corrosion resistance of steel.

Material Index Nitrogen, Austenite Stainless Steel 316LN, Tensile Properties, Pitting Corrosion, Intergranular Corrosion

针对连接反应堆、蒸汽发生器、主泵的主管道的工作环境和运行条件, 各国对铬镍奥氏体不锈钢进行了比较研究^[1]: 标准型 304 和 316 奥氏体不锈钢, 强度可满足规范要求, 但碳含量高, 大截面焊后易发生晶间腐蚀; 稳定化型奥氏体不锈钢, 如 ANSI 321 和 347, 强度可满足规范要求, 但由于 TiN、NbN 的存在, 后期冷加工易产生裂纹, 焊接性能较差; 超低碳型 304L、316L 不锈钢, 其耐晶间腐蚀、焊接、加工性能均很优异, 但强度不能完全满足规范要求。

在综合分析上述材料利弊后, 美国和日本在 20 世纪 70 年代开发成功核级 316; 法国在 20 世纪 70 年代末期开发成功控氮奥氏体不锈钢 (N \leq 0.08%), RCC-M 中称作 Z2CND18-12N。这两种新开发的材料均为氮合金化超低碳奥氏体不锈钢, 由于氮的有益作用, 力学性能不低于 ANSI 316, 耐晶间腐蚀性能不低于 316L, 完全满足规范要求, 在压

水堆核电站中得到广泛应用。

第三代核电 AP1000 主管道采用了氮含量更高的 AISI 316LN (0.10% ~ 0.16% N) 材料^[2], 虽然其力学性能容易达到规范的要求, 但由于氮含量过高, 导致其热加工困难, 焊接热裂倾向大。魏猛^[3]、潘品李^[4]等人研究了主管道 316LN 材料的动态再结晶行为, 康欢举^[5]等人研究了 316LN 材料焊接接头的应力腐蚀性能。

为满足核电用材料的强度、塑韧性、耐腐蚀性以及锻造、焊接等工艺要求, 试验研究了 N 含量对 316LN 不锈钢的力学性能、点蚀性能和晶间耐腐蚀性的影响。

1 试验材料和方法

1.1 试验材料

试验用 316LN 材料采用 50 kg 真空感应炉冶

炼,精炼完成后在破真空的状态下添加适量的氮化铬铁(氮的收得率约为92%),然后采用Si-Ca脱氧。铸锭采用锻造坯,锻坯分别采用锻造加工 $\Phi 20$ mm棒材,热轧加工4 mm厚板材。棒材和板材分别在1100℃保温30 min和10 min,然后水淬。

试验用316LN的基体成分为(/%):0.015C-17.3Cr-12.8Ni-2.6Mo-0.6Si-0.90Mn,氮含量为0.018%~0.200%。

1.2 试验方法

(1)拉伸试验。从棒材试料切取拉伸试样,并加工成M16 $\Phi 10$ mm \times 105 mm。试验在室温进行,采用MTS880试验机,拉伸速率为 0.005 s^{-1} 。

(2)点腐蚀试验。点腐蚀试样从板材试料上切取,加工成11 mm \times 11 mm电化学试样,采用热镶样机镶嵌,然后经150~1000号砂纸顺序研磨后机械抛光。采用动电位法测定试样在30℃、3.5%的NaCl溶液中的阳极极化曲线。试验在Gamry CMS100电化学系统上进行,参考电极为饱和甘汞电极,扫描起始电位为自然电位,扫描速率为20 mV/min,以电流为100 μA 时的电位作为击穿电位。

(3)晶间腐蚀试验。晶间腐蚀试样从板材试料上切取,经不同温度和时间的热处理敏化后,加工成1 mm \times 11 mm电化学试样,采用热镶样机镶嵌,然后经150~1000号砂纸顺序研磨后机械抛光。采用双环-电化学动电位再活化法(DL-EPR)测量试样的晶间腐蚀性能。试验在Gamry CMS100电化学系统上进行,参考电极为饱和甘汞电极,试验溶液为30℃的0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN,扫描起始电位为自然电位,正扫描速率为5 mV/s,扫至800 mV,然后反扫,扫描速率1.67 mV/s;以再活化率 R_a 来衡量晶间腐蚀倾向, $R_a = I_r/I_a$, I_a 和 I_r 分别为正扫和反扫最大活化电流。

2 试验结果和分析

2.1 室温力学性能

由图1可见,随着氮含量的提高,316LN钢的强度呈线性增加。通过回归分析,得到316LN不锈钢的抗拉强度和屈服强度与氮含量的关系方程: $R_m = 535 + 910 \times [N]$, $R_{p0.2} = 210 + 710 \times [N]$,式中 R_m 、 $R_{p0.2}$ 的单位为MPa,[N]为316LN不锈钢中氮的质量分数。每增加0.010%的氮,316LN的抗拉强度升高约9 MPa,屈服强度升高约7 MPa。

316LN断后伸长率和断面收缩率与氮含量的关系如图1所示。随着氮含量的增加,断面收缩率基

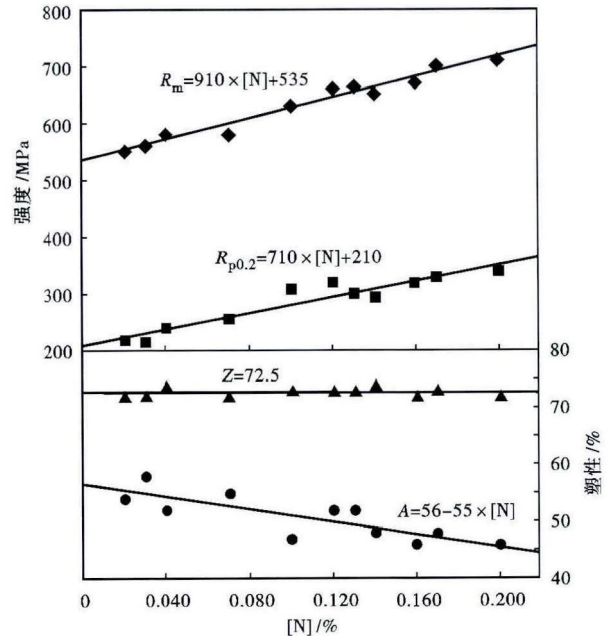


图1 氮含量对奥氏体不锈钢316LN强度(R_m 和 $R_{p0.2}$)和塑性(A 和 Z)的影响

Fig.1 Effect of nitrogen content on strength (R_m and $R_{p0.2}$) and plasticity (A and Z) of austenite stainless steel 316LN

本保持不变,氮含量在0.018%~0.200%,断面收缩率在71.0%~74.0%;随着氮含量的增加,伸长率下降,氮含量每增加0.010%,伸长率下降约0.55%,316LN不锈钢的断后伸长率和氮含量的关系方程为: $A = 56 - 55 \times [N]$ 。

2.2 点腐蚀性能

不同氮含量的316LN不锈钢在30℃、3.5%的NaCl溶液中的阳极极化曲线如图2所示。随着氮含量的增加,316LN的自然电位升高,击穿电位提高。图3示出了氮含量和316LN不锈钢击穿电位的关系。采用回归分析,得到击穿电位与氮含量的关系方程: $E_b = 299 + 695 \times [N]$,式中 E_b 单位为mV,[N]为316LN不锈钢中氮的质量分数。氮含量每增加0.010%,击穿电位约增加7 mV。

2.3 晶间腐蚀性能

对于奥氏体不锈钢,一般以 $R_a = 10\%$ 作为是否出现晶间腐蚀的界限;若 R_a 值小于10%,可以通过 H_2SO_4 - CuSO_4 -铜屑法晶间腐蚀检验;反之则不能通过检验。图4示出了不同氮含量316LN不锈钢的Time-Temperature-Sensitization(TTS)图($R_a = 10\%$)。随着敏化时间的增加,316LN材料的敏化程度增加,耐晶间腐蚀性能降低,图4中C曲线的左边区域的 R_a 值小于10%,右区域的 R_a 值大于10%。

试验结果表明:(1)氮含量在0.018%~0.079%,

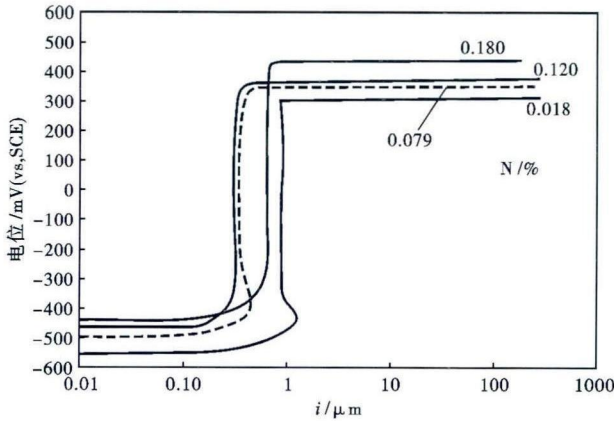


图 2 不同氮含量奥氏体不锈钢 316LN 阳极极化曲线
Fig. 2 Anodic polarization curves of austenite stainless steel 316LN with different nitrogen content

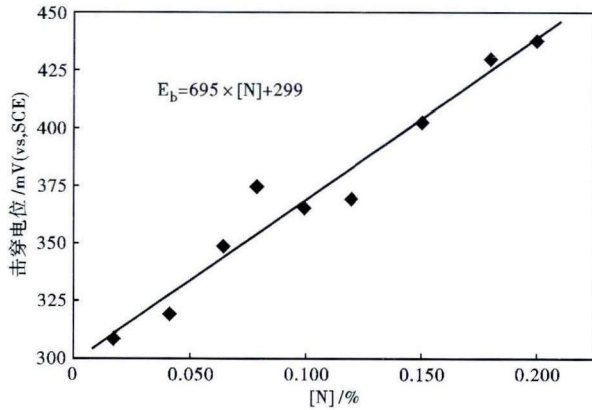


图 3 氮含量对奥氏体不锈钢 316LN 击穿电位的影响
Fig. 3 Effect of nitrogen content on pitting breakdown potential of austenite stainless steel 316LN

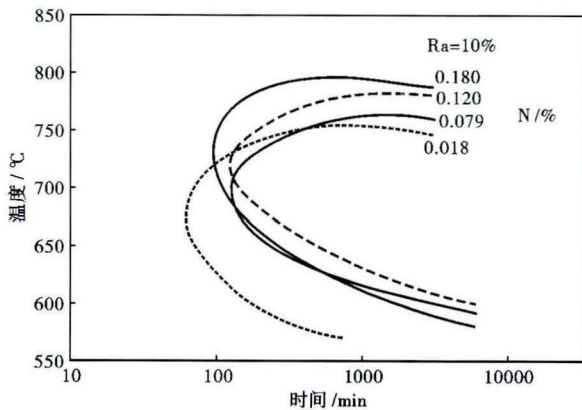


图 4 氮含量对奥氏体不锈钢 316LN 敏化 C 曲线的影响
Fig. 4 Effect of nitrogen content on sensitization "C" curves of austenite stainless steel 316LN

随着氮含量的增加,316LN 敏化速率降低,敏化 C 曲线向右移动,316LN 耐晶间腐蚀性能提高;(2)氮含量在 0.079% ~ 0.120%,氮对 316LN 耐晶间腐蚀性能基本没有影响;(3)当氮含量达到 0.180% 时,

316LN 敏化速率重新增加,敏化 C 曲线向左移动,316LN 耐晶间腐蚀性能降低;(4)随着氮含量的增加,敏化 C 曲线的鼻尖温度升高,316LN 敏化敏感温度升高。

N 对 316LN 不锈钢的晶间腐蚀性能影响与 N 对 18-8 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀性能影响相似^[6]。奥氏体不锈钢在 450 ~ 850 °C 温度区间保温, Cr₂₃C₆ 沿晶界析出,由于 Cr 的扩散速度比 C 慢,导致晶界 Cr 的贫化,材料的晶间腐蚀性能降低。由于氮的加入,氮在晶界富集,抑制 Cr₂₃C₆ 析出的形核和长大,从而提高晶间腐蚀性能。过高的氮的加入,会促进 Cr₂N 沿晶界析出,同样会导致晶界 Cr 的贫化,材料的晶间腐蚀性能降低。

3 结论

(1) 氮强烈提高 316LN 不锈钢的强度,每增加 0.010% 的氮,抗拉强度提高 9 MPa,屈服强度提高 7 MPa。

(2) 随着氮含量的增加,316LN 不锈钢的伸长率降低,每增加 0.010% 的氮,伸长率降低 0.55%,在 ≤ 0.200% N 的含量范围内,氮含量对断面收缩率没有影响,基本保持在 72.5% 左右。

(3) 氮强烈提高 316LN 不锈钢耐点腐蚀性能,每增加 0.010% 的氮,其点蚀击穿电位提高 7 mV。

(4) 添加适宜的氮,可以改善 316LN 不锈钢的耐晶间腐蚀性能,过高的氮含量对晶间腐蚀性能有害。

国家重大科技专项“核电站关键材料性能研究”课题(No. 2011ZX06004-016)资助

参考文献

- [1] 中国特钢企业协会不锈钢分会. 不锈钢实用手册[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2003: 558.
- [2] 卢华兴. AP1000 核电站主管道国产化研制进展[J]. 上海金属, 2010, 32(4): 29-32.
- [3] 魏 猛, 陈海涛, 郎宇平, 等. 316LN 不锈钢动态再结晶研究[J]. 热加工工艺, 2012, 41(14): 97-101.
- [4] 潘品李, 钟约先, 马庆贤, 等. 316LN 钢多道次变形条件下的动态再结晶行为[J]. 塑性工程学报, 2011, 18(5): 13-18.
- [5] 康欢举. 316LN 奥氏体不锈钢焊接接头应力腐蚀开裂研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2012.
- [6] 荣 凡, 康喜范, 郎宇平. 含氮奥氏体不锈钢的敏化行为[J]. 钢铁, 2005, 40(5): 62-64.

陈海涛(1978-), 男, 硕士研究生(钢铁研究总院), 高级工程师, 2007 年北京科技大学(本科)毕业, 不锈钢及耐蚀合金材料研究。E-mail: chenhaitao@nercast.com

收稿日期: 2013-06-17