

氮对冷变形亚稳奥氏体不锈钢 1~2Cr13Mn9Ni4 组织和性能的影响

胡伟星

(上海鹰耐飞金属表面加工有限公司, 上海 200092)

摘 要 在 25 kg 真空感应炉充氩气或大气下加氮化铬铁熔炼成不同氮含量的试验用 1~2Cr13Mn9Ni4 钢 (/%: 0.08~0.18C, 0.17~0.34Si, 8.11~9.27Mn, 0.008~0.028P, 0.007~0.032S, 12.57~13.34Cr, 4.05~4.65Ni, 0~0.34N)。该钢经锻造、热轧成 0.8 mm 钢带, 再进行 0~45% 的冷轧变形。试验研究了冷轧变形量和氮含量对该钢组织、力学性能和耐蚀性的影响。结果表明, 通过降碳和加适量氮可改善 Cr13Mn9Ni4 钢的强度和塑性; 冷变形钢在敏化状态下均有不同程度的晶间腐蚀倾向; 氮有利于提高亚稳奥氏体不锈钢相组成的稳定性; 氮使不含稳定化元素的亚稳奥氏体不锈钢在 SO_4^{2-} 介质中易于钝化, 提高了在非敏化状态下的耐腐蚀性, 同时明显提高了在 Cl^- 介质中耐点蚀性能。

关键词 氮 亚稳奥氏体不锈钢 1~2Cr13Mn9Ni4 冷变形 力学性能 组织 耐蚀性

Effect of Nitrogen on Structure and Properties of Cold-Deformed Metastable Austenite Stainless Steel 1~2Cr13Mn9Ni4

Hu Weixing

(Fin-Valley Metals (Shanghai) Co Ltd, Shanghai 200092)

Abstract The tested steel 1~2Cr13Mn9Ni4 with different nitrogen content (/%: 0.08~0.18C, 0.17~0.34Si, 8.11~9.27Mn, 0.008~0.028P, 0.007~0.032S, 12.57~13.34Cr, 4.05~4.65Ni, 0~0.34N) is melted by a 25 kg vacuum induction furnace adding chromium nitride in atmosphere or argon atmosphere. The test steel is forged and rolled to 0.8 mm strip then cold-rolled with 0~45% deformation. The effect of cold-rolled deformation and nitrogen content on structure, mechanical properties and corrosion resistance of steel has been tested and studied. Results show that the strength and plasticity of steel Cr13Mn9Ni4 are improved by decreasing carbon content and adding suitable nitrogen in steel; the cold-rolled deformed steel in sensitizing condition has some tendency to grain-boundary corrosion in varying degrees; the nitrogen is available to increase the stability of phase composition in metastable austenite stainless steel; and the nitrogen contributes to passivating of metastable austenite stainless steel non-bearing stabilizing elements in SO_4^{2-} medium and increases the corrosion resistance of steel in non-sensitized condition, and it obviously increases the pitting corrosion resistance in Cl^- medium.

Material Index Nitrogen, Metastable Austenite Stainless Steel 1~2Cr13Mn9Ni4, Cold-Deformation, Mechanical Properties, Structure, Corrosion Resistance

亚稳奥氏体不锈钢由于具有在形变作用下容易转变成马氏体的 TRIP (形变诱导相变) 效应特点而在弱腐蚀性环境如铁路客车车厢、汽车零部件、建筑和五金等领域具有广泛的用途^[1-3]。

人们对亚稳奥氏体不锈钢也进行了相关研究, 如朗宇平等人^[4]借助材料的 Ms 点、Md 点经验公式和 Cr 当量、Ni 当量表示的 Schaeffler 图以及 Thermo-Calc 热力学计算软件设计了一种 Fe-Cr-Mn-Ni-N 型亚稳奥氏体不锈钢, 发现亚稳钢中需要含少量的 Ni, 通过形变能诱导 α' 马氏体, 屈服强度和 C+N 总和成线性关系。职任涛等人^[5]研究了 2Cr13Mn9Ni4 亚稳奥氏体不锈钢的晶间腐蚀, 受到冷变形程度和不同敏化处理的影响。李春生^[6]针对 2Cr13Mn9Ni4 亚稳奥氏体不锈钢的敏化、组织和力学性能与氮的关系进行了分析和研究, 并探索了氮的作用机理。

陈德香等人^[7]则研究了氮对 SUS301L 不锈钢的耐蚀性能。加氮材料的耐点蚀性能提高, 能有效阻碍晶界上 Cr_{23}C_6 碳化物的析出, 从而耐晶间腐蚀性能提高。

本试验将 2Cr13Mn9Ni4 亚稳奥氏体不锈钢的成分进行调整, 通过降低奥氏体稳定化元素的碳含量和增加氮含量, 研究氮含量的影响, 以期不降低强度的同时, 提高材料的耐蚀性和塑性。

1 试验材料及过程

Cr13Mn9Ni4 型钢调整前后的化学成分如表 1 所示。将 2Cr13Mn9Ni4 钢中的碳含量从 0.20% 降到 0.10%, 同时添加氮合金元素。

2Cr13Mn9Ni4 和 1Cr13Mn9Ni4 钢的试样制备的工艺试验是: 在 25 kg 真空感应炉中进行熔炼、采用加氮化铬铁和充不同分压 (40~101.3 kPa) 氩气的

表 1 试验 1~2Cr13Mn9Ni4 钢的化学成分 / %									
Table 1 Chemical composition of tested steel 1~2Cr13Mn9Ni4 / %									
钢号	编号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
2Cr13Mn9Ni4	0 [#]	0.18	0.28	9.20	0.028	0.020	4.65	13.34	-
1Cr13Mn9Ni4	1 [#]	0.10	0.13	8.75	0.012	0.032	4.05	12.74	-
	2 [#]	0.08	0.25	9.26	0.010	0.013	4.30	12.96	0.11
	3 [#]	0.10	0.17	8.11	0.009	0.016	4.30	12.74	0.17
	4 [#]	0.09	0.22	8.98	0.009	0.010	4.30	13.06	0.22
	5 [#]	0.09	0.34	9.27	0.008	0.007	4.05	12.57	0.34

方法,在含氮量为 0~0.25% 成分区间内冶炼 5 种不同氮含量的试验 1Cr13Mn9Ni4 钢锭和一炉 2Cr13Mn9Ni4 钢的钢锭,其中的 5[#] 钢锭(含氮 0.34%)是经钢液盖渣后破真空情况下进行氮化铬铁合金化取得的;经锻造、热轧后将试验钢制成 0.8 mm 带钢进行固溶处理后再按 0、15%、30%、45% 进行不同变形量的冷轧变形。

测定室温下的拉伸性能($\sigma_{0.2}$ 、 σ_b 、 δ);晶间腐蚀性能检测:对各状态的试样按 GB4334.5-1984 方法进行 90°、180° 弯曲试验;电化学腐蚀性能检测:在 M-350A 试验仪上测定不同状态下的试样在 5% H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线,动态极化扫描速度为 1 mV/s,在 3.5% NaCl 溶液中进行点蚀回扫曲线测定;微观组织观察:采用理学 X 光衍射仪定性分析各状态的组织;采用纪尼叶相机测定不同含氮量试样在敏化状态下的析出相类型,并根据同条件下的衍射强度判断析出量大小;在透射电镜下对冷硬态下不同氮含量试样进行薄膜透射观察组织的精细结构。

2 结果与讨论

在相同变形量($\varepsilon\%$)下适当加些氮的试验钢

1Cr13Mn9Ni4(2[#]、3[#]、4[#] 钢)的抗拉强度(σ_b)、塑性($\delta\%$)均明显高于原钢 2Cr13Mn9Ni4(0[#] 试样);而不加氮的 1[#] 1Cr13Mn9Ni4 钢和加高氮的 5[#] 1Cr13Mn9Ni4 钢的塑性较低[图 1(a, b),图 2a],反映出在含氮量区间里亚稳奥氏体不锈钢存在着塑性峰值。

从图 2(b)看出,未经冷变形的钢屈服强度随钢含氮量增加而呈线性升高,但经冷变形后发现,其 $\sigma_{0.2}$ 的最低值并非对应着含氮量的最低点,而是此对应点的含氮量随变形量增加而从最低量点逐渐有所提高。可见随着含氮量的变化,亚稳奥氏体不锈钢的强化机制亦随之而变。

表 2 是按 GB4334.5-1984 方法在 10% H_2SO_4 - $CuSO_4 + Cu$ 屑沸 16 h 后进行 90°、180° 弯曲试验而得到的耐晶间腐蚀性能结果,0[#] 2Cr13Mn9Ni4 钢在这种加了铜屑的试验介质中失去了金属性,有较大的晶间腐蚀倾向,而试验钢 1Cr13Mn9Ni4 在各种状态下均无晶间腐蚀倾向,大于 22% 变形量的弯裂是因冷脆引起,如图 3(a,b)所示。但试验得出在敏化状态下,试验钢均有不同程度的晶间腐蚀倾向。

进行的电化学试验中,加氮钢 1Cr13Mn9Ni4 和不加氮 1[#] 1Cr13Mn9Ni4 钢的阳极极化曲线如图 4 所示,图 5 是试验钢在所有变形条件下活化电流峰的统计图。从图 5 中看出,加氮的 1Cr13Mn9Ni4 钢的活化电流峰值明显低于不加氮的 1Cr13Mn9Ni4 钢,说明了含氮钢在 SO_4^{2-} 介质中易于钝化,表现出较强耐蚀性。

但是在敏化状态下(650 °C 2 h)阳极极化曲线

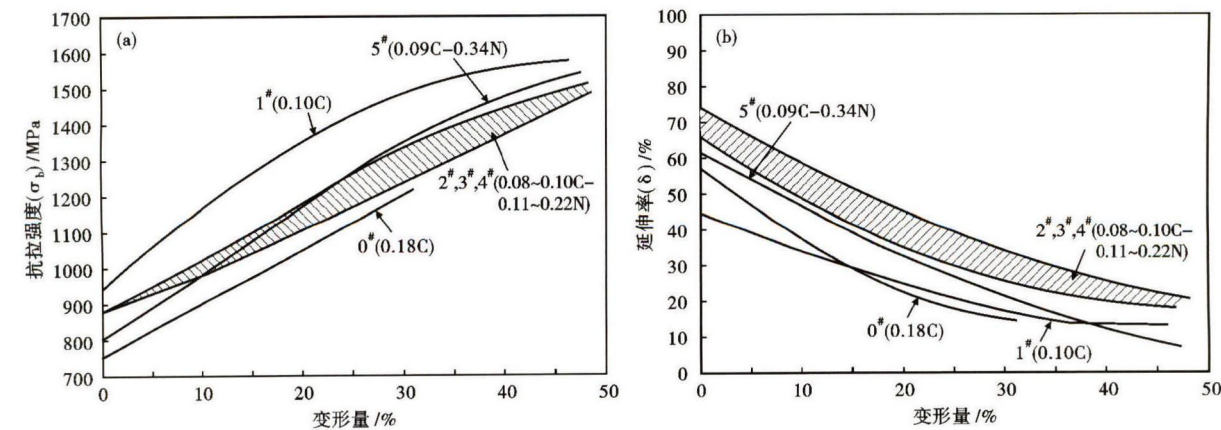


图 1 变形量和 C-N 含量对 1Cr13Mn9Ni4 钢抗拉强度(a)和延伸率(b)的影响
Fig. 1 Effect of deformation and C-N content on tensile strength (a) and elongation (b) of steel 1~2Cr13Mn9Ni4

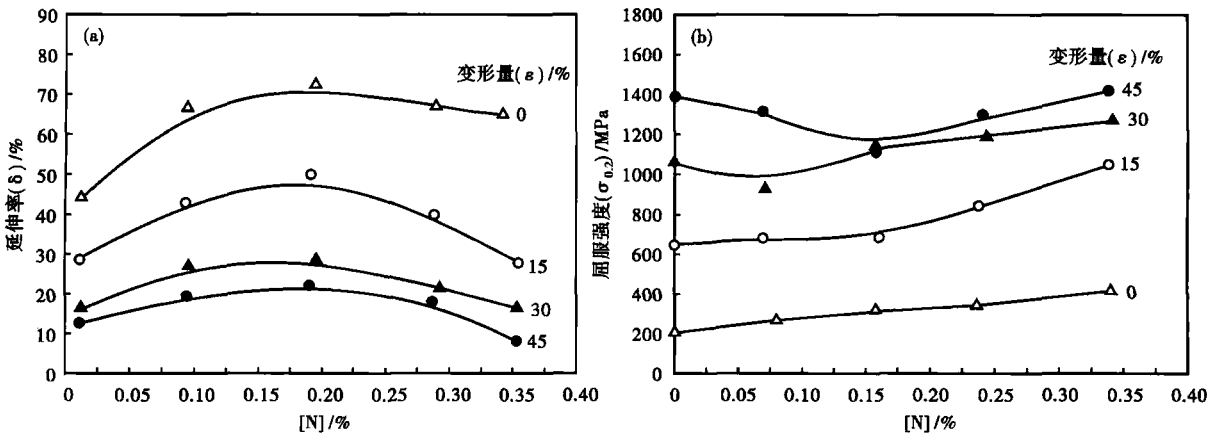


图 2 氮含量和冷变形量对 1Cr13Mn9Ni4 钢延伸率(a)和屈服强度(b)的影响
Fig. 2 Effect of N content and cold deformation on elongation (a) and yield strength (b) of steel 1Cr13Mn9Ni4

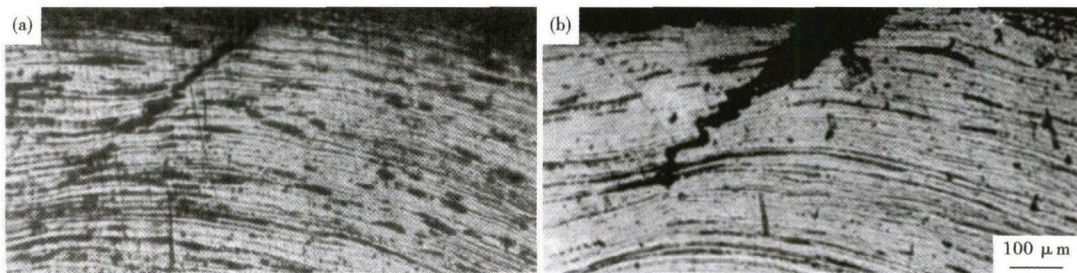


图 3 30% 冷变形 1[#] 1Cr13Mn9Ni4 钢(0.10C) 腐蚀前(a)和腐蚀后(b)的组织形貌
Fig. 3 Morphology of structure of 30% cold-deformed steel 1[#] 1Cr13Mn9Ni4 (0.10C) before (a) and after (b) corrosion test

表 2 敏化状态冷轧 1 ~ 2Cr13Mn9Ni4 钢晶间腐蚀性能检测结果 (10% H₂SO₄-CuSO₄ + Cu 屑沸 16 h)

Table 2 Test results of intergranular corrosion resistance of cold-rolled steel 1 ~ 2Cr13Mn9Ni4 at sensitized condition, boiling for 16 h in 10% H₂SO₄-CuSO₄ + Cu chip

钢种	保证无弯裂最大变形量/%	弯曲角度/°
0 [#]	无	90°
0 [#]	无	180°
1 [#] ~ 5 [#]	≤46	90°
1 [#] ~ 5 [#]	≤22	180°

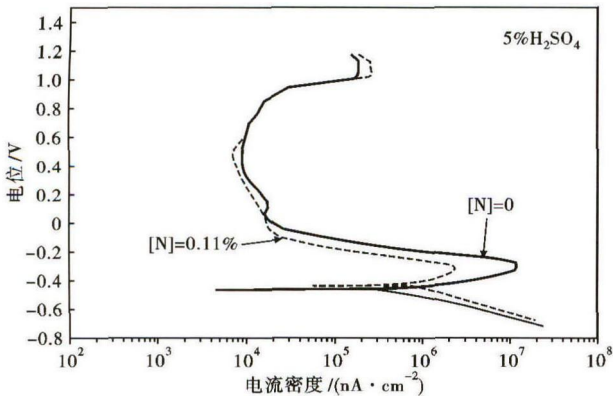


图 4 不加氮和加 0.11% N 未敏化冷变形 1Cr13Mn9Ni4 钢的阳极极化曲线

Fig. 4 Anodic polarization curves of non-sensitized cold-deformed steel 1Cr13Mn9Ni4 with non-adding nitrogen and adding 0.11% N

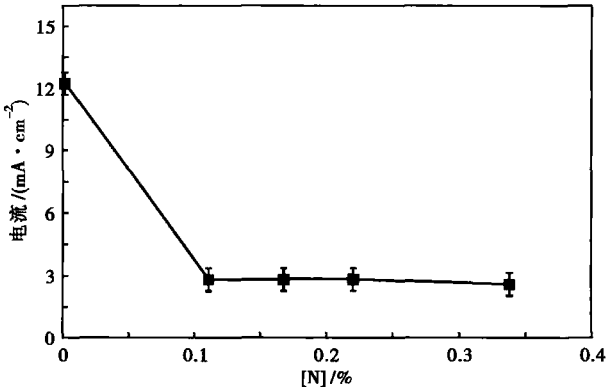


图 5 氮含量对 15% ~ 45% 冷变形试验钢活化电流峰的影响

Fig. 5 Effect of nitrogen content on activating current peak of 15% ~ 45% cold-deformed tested steel

如图 6 所示,加氮的 1Cr13Mn9Ni4 钢在敏化态下出现了双电流峰,这一结果与晶间腐蚀试验结果比较一致,即在敏化状态下,氮的作用似乎是对碳作用的叠加。X 光衍射对 1[#]、3[#] 钢在敏化态下的析出相拍片表明析出相为 M₂₃C₆,且加氮钢的衍射强度高于不加氮钢。

事实上非敏化态下含氮 1Cr13Mn9Ni4 钢在 SO₄²⁻ 介质中不仅易于钝化,而且氮有延缓 M₂₃C₆ 相

析出的作用,早在 20 世纪 60 年代,在研究 316 不锈钢的碳化物析出规律时就证实了这一点。基于“贫铬理论”一般认为氮的危害作用要小于碳是由于 CrN_2 引起的贫铬作用要小于 M_{23}C_6 [8]。

图 7 显示了在点蚀回归曲线测定中点蚀电位随氮含量变化的趋势,与在 SO_4^{2-} 介质中的耐蚀行为不同的是点蚀电位随含氮量增加而呈线性升高,显示含氮钢具有优越的抗点蚀性能。文献[8-9]根据含氮不锈钢的点蚀电位较高,抗点蚀性较好的规律,推测其是由于氮参与氧化膜结构,改变了膜的稳定性。文献[10]肯定了这种观点,且更明确地指出了氮与氢作用而生成 NH_4^+ ,阻止了蚀坑内 pH 值降低,从而抑制了阳极溶解。

综上,对不含稳定化元素的奥氏体不锈钢来说,加氮对于提高综合耐蚀性比不加氮更具有实际应用价值。

对 1Cr13Mn9Ni4 钢的微观组织进行了分析,分别对经过 15% 和 45% 变形的 1# (0.10C)、2# (0.08C-0.11N)、3# (0.10C-0.17N)、5# (0.09C-0.22N) 钢的试样进行了 X 射线衍射检测,结果如图 8(a,b) 所示。

结果表明,氮含量的提高,使试验钢的奥氏体组织的亚稳性逐渐转变为稳定性;诱发马氏体相随氮含量增加逐渐减少直至高氮时完全消失。结合力学性能试验结果可以看出,钢中间隙原子的数量变化使其力学机制也随之而变,不加氮的 1# 钢以相变强化为主;而加高氮的 5# 钢则以固溶强化为主,两种单一强化机制的作用都使强化趋于极端,显示高强度、低塑性。而适量加氮的 2#、3#、4# 钢在两种力学机制共同作用下,既有较高强度又有良好的塑性。

其良好的塑性来源于较为稳定的奥氏体组织,而强度则来源于这两种强化机制的迭加,由此可以解释在含氮区间里亚稳奥氏体不锈钢存在着塑性峰值的

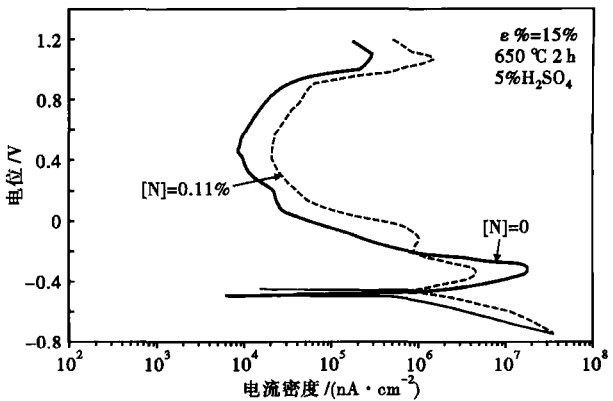


图 6 650 °C 2 h 敏化的未加氮和加 0.11% N 冷变形试验钢 1Cr13Mn9Ni4 的阳极极化曲线

Fig. 6 Anodic polarization curves of non-adding nitrogen and adding 0.11% N cold-deformed tested steel 1Cr13Mn9Ni4 of sensitized at 650 °C for 2 h

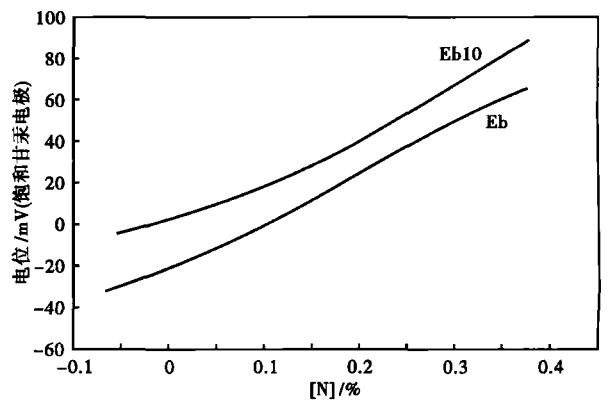


图 7 氮含量对钢的点蚀电位影响

Fig. 7 Effect of nitrogen content on pitting potential of steel

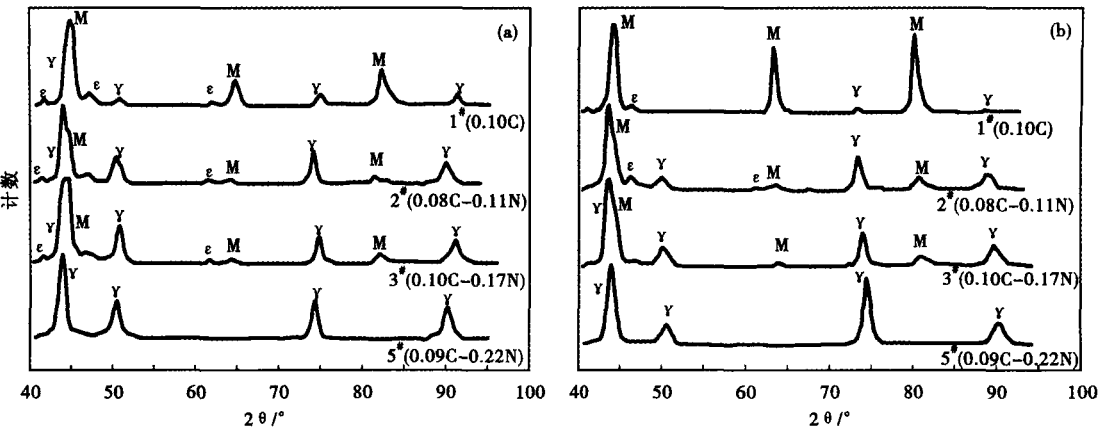


图 8 1Cr13Mn9Ni4 钢冷变形 $\epsilon = 15\%$ (a) 和 $\epsilon = 45\%$ (b) 的 X-光衍射图

Fig. 8 X-ray diffraction figure of steel 1Cr13Mn9Ni4 cold-deformed $\epsilon = 15\%$ (a) and $\epsilon = 45\%$ (b)

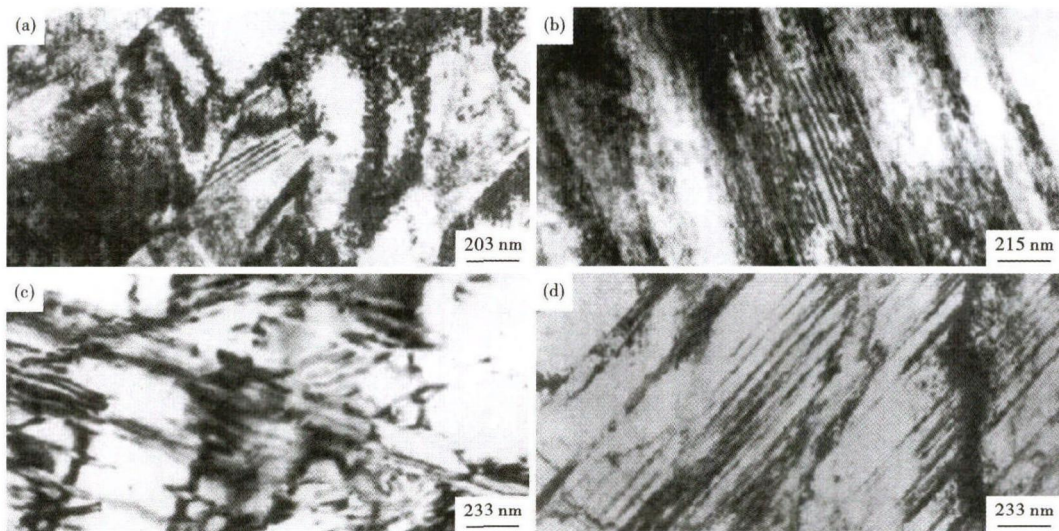


图9 1#钢(0.10C)(a), 2#钢(0.08C, 0.11N)(b), 3#钢(0.10C, 0.17N)(c)和4#钢(0.09C, 0.22N)(d)45%冷变形的组织形貌, TEM
Fig. 9 Morphology of structure of 45% cold-deformed steel 1#(0.10C) (a); 2#(0.08C, 0.11N); 3#(0.10C, 0.17N) (c) and 4#(0.09C, 0.22N) (d), TEM

必然性。

采用透射电子显微镜 (TEM) 对这些试验钢在 45% 变形下的薄膜试样进行观察, 其结果揭示了含氮量的固溶强化的作用机制。图 9 示出了组织中的层错密度随氮含量提高而增多, 这说明高氮钢在大冷作变形作用下, 虽然其组织仍处在以稳定的奥氏体为主的状态, 其强烈的加工硬化倾向是由于间隙原子与位错的“气团”作用所致, 显然, 氮具有降低奥氏体层错能的作用, 使其层错增加。同时在照片上看到不加氮或加低氮的钢有板条状马氏体相存在, 这说明相变强化占有较大比重。

3 结论

(1) 含有亚稳奥氏体的不锈钢中存在着固溶强化和相变强化两种力学机制影响钢的力学性能, 其

各自的影响程度直接受到氮含量的制约。在实践中氮含量的控制应注意到尽可能避免两者中任一力学机制的单一作用所引起的强化极端, 适量加氮不仅可有效地维持高强度, 而且可以大幅度改善钢的塑性。

(2) 氮使不含稳定化元素的亚稳奥氏体不锈钢在 SO_4^{2-} 介质易于钝化, 提高了在非敏化状态下的耐腐蚀能力。在 Cl^- 介质中, 氮明显提高了亚稳奥氏体不锈钢的抗点蚀能力, 且随含氮量增加, 此作用更为显著。

(3) 氮提高了亚稳奥氏体不锈钢相组成的稳定性, 随氮含量增加, 诱发马氏体相减少直至消失, 与此同时, 也改变了精细组织中的位错组态, 由此带来的性能变化扩大了钢的应用范围。

参考文献

- [1] 郎宇平, 荣凡, 陈海涛, 等. 氮合金化亚稳奥氏体不锈钢的研究 [C]. 成都: 2007 中国钢铁年会论文集, 2007(6): 5-6.
- [2] 秦孝华, 胡锦程, 季灯平, 等. 具有 TRIP 效应的无镍亚稳奥氏体不锈钢: 中国专利, CN200710039748. 2[P]. 2007-04-20.
- [3] 黑崎郁也. 疲劳性能优异的亚稳奥氏体不锈钢钢带的制造方法及该钢带: 中国专利, CN200780035431. X[P]. 2007-09-28.
- [4] 郎宇平, 秦孝华, 陈海涛, 等. 一种新型亚稳奥氏体不锈钢的研究 [C]. 上海: Baosteel BAC 2006, 2006: 317-321.
- [5] 职任涛, 屠欢, 肖纪美. 亚稳奥氏体不锈钢的晶间腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 1992, 12(2): 137-144.
- [6] 李春生. 氮对亚稳奥氏体不锈钢敏化和力学性能的影响 [D]. 北京: 北京科技大学, 1987.
- [7] 陈德香, 黄俊霞, 才箴. 氮对 SUS301L 不锈钢耐蚀性影响的探讨 [J]. 上海金属, 2013, 35(6): 6-10.
- [8] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983: 247-271.
- [9] Brighton, Tozer E W. Effect of Alloying Additions on the Pitting Resistance of 18% Cr Austenitic Stainless Steel [J]. Corrosion, 1974, 30(5): 161-166.
- [10] 黄敏. 氮对奥氏体不锈钢耐点蚀性能的影响及机理探讨 [C]. 太原: 第八届不锈钢年会论文集, 1990: 177-185.

胡伟星 (1957-), 男, 工程师, 总经理, 1983 年上海冶金职工大学 (专科) 毕业, 不锈钢技术的开发和应用。

E-mail: weixing@sh163.net

收稿日期: 2016-04-11