

# 节镍型双相不锈钢研究概况

王永霞<sup>1,2</sup>, 卢奇敏<sup>2</sup>, 李大胜<sup>1</sup>

(1. 蚌埠学院 机械与车辆工程系, 安徽 蚌埠 233030;  
2. 福州大学 机械工程及自动化学院, 福建 福州 350116)

**摘要:**概述了节镍型双相不锈钢材料的分类、特点、制备工艺及国内外发展应用状况, 讨论了以 Mn/N、Mn 替代 Ni 对双相不锈钢性能的影响, 提出了当前研究中发现的问题、未来研究及发展的方向。

**关键词:**节镍; 双相不锈钢; 性能; 进展

**中图分类号:**TG14

**文献标识码:**A

**文章编号:**1671-5322(2016)03-0032-08

双相不锈钢(DSS)是指固溶组织中铁素体与奥氏体两相含量大致相等的钢种, 迄今为止已发展了 70 多年<sup>[1-2]</sup>。双相不锈钢兼备铁素体不锈钢及奥氏体不锈钢两者组织, 结合了铁素体不锈钢的高强度和超塑性与奥氏体不锈钢的高韧性和耐晶间腐蚀性能, 广泛地应用于纸浆造纸、石油化学、食品制造、海水淡化、运输及建筑等行业<sup>[3]</sup>。

双相不锈钢发展至今, 已历经 3 代。第 1 代以美国的 329 钢为代表, 由于在焊接时存在局限性因此其发展和应用受到限制; 第 2 代以瑞典的 SAF2205、法国的 URANUS 和英国的 ZERON 铸钢等系列为代表, 于 20 世纪 70 年代逐步发展, 随着炉外精炼 VOD 及 AOD 连铸技术的引进, 发现 N 在钢中的独特效用, 开发了含氮双相不锈钢; 80 年代后期发展的第 3 代双相不锈钢即超级双相不锈钢(Super DSS), 代表牌号为 SAF2507、UR52N<sup>+</sup>、Zeron100 等<sup>[2]</sup>, 这类钢种具有低 C(0.01% ~ 0.02%)、高 Mo(约 4%) 和高 N(约 0.3%) 的特点, 其孔蚀抗力当量值 PREN 大于 40, 具有优良的耐点蚀性能。近年来, 由于全球范围内镍资源紧张, 镍价持续攀升, 以及镍会间接对人体产生一系列过敏、瘙痒等症状<sup>[4]</sup>, 国内外的科技工作者和制造企业相继研发新钢种, 即节镍型双相不锈钢。节镍型双相不锈钢, 顾名思义是双相不锈钢材料中镍含量较低, 一般不超过 4%, 通常是采用

价格低廉的 N、Mn 代替不锈钢中昂贵的 Ni。在某些应用工况上, 节镍型双相不锈钢由于能取代 304、316 奥氏体不锈钢而备受冶金工作者的青睐。

## 1 节镍型双相不锈钢的分类及国内外研究进展

目前节镍型双相不锈钢大致分为两大类。一类是在双相不锈钢中添加 Mn 取代全部或部分 Ni, 即以 Mn 代 Ni 型双相不锈钢; 另一类是通过 N、Mn 的复合加入以达到双相不锈钢节 Ni 的目的, 即所谓的以 N、Mn 代 Ni 型双相不锈钢。

### 1.1 以 Mn 代 Ni 型双相不锈钢

二战期间, Ni 作为重要的战略资源而被某些国家严格控制。为此, 冶金学者纷纷寻求不锈钢中 Ni 的最佳替代元素。Mn 具有稳定奥氏体的能力, 能有效改善钢的低温缺口敏感性以及焊缝低温韧性<sup>[5]</sup>, 同时相比 Ni, 其价格具有明显的竞争优势。此外, 文献[6]认为适量的 Mn 有利于减少双相不锈钢中氮化物的析出。基于此, 德国在 20 世纪 30 年代率先开发以 Mn 代 Ni 型奥氏体不锈钢即 200 系列不锈钢。受 200 系列奥氏体不锈钢启示, 美国 Armco Nitronic 公司开发了一种运用于汽车结构件的双相不锈钢——Nitronic 19D(UNS S32001)<sup>[1]</sup>。该合金的主要化学成分为: 20% Cr、

5% Mn、1.1% Ni、0.13% N,具有较高屈服强度、优良的耐应力腐蚀性能及焊接性能,与2205双相不锈钢相比,除具有合金成本低的优点外,其耐蚀性能较差,仅适用中低等腐蚀环境。

## 1.2 以N、Mn代Ni型双相不锈钢

N稳定奥氏体的能力相当于Ni的30倍,耐点蚀抗力相当于Cr的16倍,在双相不锈钢中只要加入少量的N,就能显著改善其屈服强度、抗蠕变性能、韧性及耐蚀性能等<sup>[7]</sup>,因此N能作为替代Ni的最有益元素之一<sup>[8]</sup>。此外,添加一定量的Mn,能有效促进N在钢中的溶解度<sup>[9]</sup>。文献<sup>[10]</sup>指出,在1550℃下添加10%的Mn可使N的溶解度提高到0.42%。因此,N、Mn元素的复合加入能有效提高双相不锈钢的综合性能。目前,已研制成功的以N、Mn代Ni型双相不锈钢代表钢种有芬兰的Outokumpu Stainless公司在2002年开发的经济节镍型双相不锈钢LDX2101<sup>[11]</sup>,其主要元素含量(质量百分比):Cr:21~22、Mn:4.0~6.0、Ni:1.35~1.7、N:0.20~0.25。LDX2101因具有良好的力学性能及耐蚀性能,广泛应用于石油化工、造纸、淡水处理及建筑等工业领域,在一定程度上成为替代传统304奥氏体不锈钢的理想材料之一。目前,诸多国内外研究机构和科技工作者正对节镍型双相不锈钢的耐蚀性能、力学性能等方面展开研究,同时探索开发其他经济型双相不锈钢新材料。

## 1.3 新材料的开发

Wang等<sup>[12]</sup>在双相不锈钢2205的基础上,成功制备出两种高Mn无Ni型双相不锈钢Fe-22Cr-10Mn-0.35N和Fe-22Cr-10Mn-3Mo-0.45N,并选择2304及2205双相不锈钢进行性能对比。研究显示:相比2304、2205双相不锈钢,高温下新钢种组织中具有较高的奥氏体含量,同时具有良好的综合力学性能。两种新钢屈服强度分别可达537 MPa和635 MPa,高于2304及2205的480 MPa和540 MPa;延伸率分别为48%和42%,也比2304及2205双相不锈钢的40%和41%要高。此外,试验合金具有较低的合金成本,具有明显的市场竞争优势。

Chen等<sup>[13]</sup>开发一种资源节镍型双相不锈钢19Cr-6Mn-1.0Mo-0.5Ni-0.5W-0.5Cu-0.2N,并对其组织、力学及耐蚀性能进行了研究。结果表明:合金具有较好的两相比例;经650℃、750℃及850℃时效3h后,组织中没有 $\sigma$ 相的析出,只在

750℃时效8h后发现少量析出相 $Cr_{23}C_6$ ;试验合金在-40℃、0℃及25℃下的冲击值分别为68 J、200 J及220 J。此外,与AISI304奥氏体不锈钢相比,经1050℃固溶处理并保温30 min后的材料具有更高的屈服强度,耐蚀性能与之相当。由于其成本较低,在一定程度上可代替304奥氏体不锈钢并胜任一定腐蚀环境下的工况。

## 2 节镍型双相不锈钢的主要特点

### (1) 高性价比、重量轻

文献<sup>[14]</sup>指出,在相同加工条件下,节镍型双相不锈钢要比传统的奥氏体不锈钢价格便宜得多,且屈服强度是其2倍多,耐蚀性能可与镍基合金相媲美。除此之外,节镍型双相不锈钢相比其他高合金双相钢,其重量明显轻。

### (2) 毒性低、环保佳

与Ni系不锈钢相比,节镍型双相不锈钢由于少Ni或无Ni,大幅度减少了Ni对人体所造成的一系列过敏症状,具有毒性低、环保佳等特点。

## 3 节镍型双相不锈钢的制备

节镍型双相不锈钢通常是向钢中添加廉价的N、Mn以达到节Ni的目的。但是N在钢液中的溶解度有限,极易从钢液中逸出,N在1600℃常压下的溶解度只有0.045%<sup>[9]</sup>。因此制备节镍型双相不锈钢的难题在于如何提高N在钢中的溶解度,以保证N在钢中均匀分布。为此,人们进行了不断的探索和大量的试验。目前,制备高N低Ni双相不锈钢的方法主要有喷吹氮气冶炼法、氮气加压熔炼法<sup>[15]</sup>、粉末冶金法<sup>[16]</sup>及常压下添加含氮合金<sup>[17-19]</sup>等。

### 3.1 喷吹氮气冶炼法

喷吹氮气冶炼法主要有AOD和VOD两种。AOD法是氩氧脱碳精炼法(Argon Oxygen Decarburization)的简称,在精炼不锈钢时,向标准大气压下的钢液中吹入 $O_2$ 及惰性气体Ar,从而降低CO分压,实现假真空的效果,最终使得碳含量降到较低水平,同时抑制钢中铬的氧化。VOD法是真空吹氧脱碳精炼法(Vacuum Oxygen Decarburization)的简称,在真空条件下精炼不锈钢,向钢液顶部吹 $O_2$ ,底部使用惰性气体Ar搅拌,从而实现不锈钢的合金化。AOD和VOD工艺的出现实现了氮在不锈钢中的准确控制,也成功地实现了含氮不锈钢商业化大规模生产。通过AOD和VOD

工艺在脱碳后期用吹氮替代吹氩,从精炼容器的底部向钢液中吹入氮气,依靠弥散的氮气泡增加气—液接触面积,同时对钢液进行搅拌,从而有效促进钢液中氮含量与气相氮分压接近热力学平衡,提高氮的扩散速度、缩短熔炼时间,利于氮的快速吸收。然而,常压下吹氮所导致的氮增加量并不高,还需要通过其他工艺来实现钢的高氮化。

### 3.2 氮气加压熔炼法

由于 N 在常压下溶解度受限,制备高 N 高性能的双相不锈钢材料具有很大的障碍。N 在液态铁基合金中的溶解度随 N 分压的升高而增大。基于此,保加利亚、德国、日本和奥地利等国均研制出各自所需的加压熔—炼设备,强有力地推动高压下高 N 钢制备技术的发展。目前已开发较为成熟的加压熔炼技术有加压电渣重熔法(PESR)、加压感应熔炼法(PIM)、加压等离子熔炼法(PARP)、大熔池法(BSB)等。然而,高压下冶炼合金也存在一定的缺点及不足,如设备复杂、成本高昂、难以大规模生产以及存在安全隐患等。

### 3.3 粉末冶金法

粉末冶金法是通过非平衡方法获得过饱和含 N 固溶体和可细化析出相的冶金工艺。该工艺利用超细粉末颗粒在粉末冶金工艺中足够的停留时间,让 N 充分固溶到粉末颗粒中以达到增 N 的目的,从而显著提高合金耐蚀及力学性能。与氮气加压熔炼技术相比,粉末冶金法不需依赖昂贵复杂的高压熔炼设备,具有节约材料成本、后续加工便捷的特点。目前,采用粉末冶金技术制备高 N 钢主要有以下 3 种思路:(1)首先制得高 N 不锈钢粉末,然后采用诸如粉末锻轧或模压烧结等粉末成形工艺制备成高 N 不锈钢成品;(2)采用注射成形等方式将无 N 不锈钢加工成坯,再在后续烧结工艺中进行渗氮处理;(3)通过先前制备的含 N 不锈钢粉末与后续烧结过程中的氮化处理相结合的方式制备高 N 不锈钢材料。粉末冶金技术同氮气加压熔炼法一样也存在一些不足,如含 N 不锈钢粉末制作过程复杂、生产效率低、高能耗等。

### 3.4 常压下添加含氮合金

目前,节镍型双相不锈钢增 N 途径倾向于在常压下添加含 N 中间合金(如氮化铬铁、氮化锰等)。相比氮气加压熔炼法,常压下添加氮合金冶炼双相钢成本大幅度下降,且安全系数高、操作相对简单。在熔炼过程中,由于氮化合金的分

解温度明显低于炼钢温度,氮化合金的增 N 原理相当于氮气在钢液中的分解反应,即  $1/2N_2 \rightarrow [N]$ 。钢液吸 N 的动力学表达式:

$$\ln \frac{[N]^* - [N]_0}{[N]^* - [N]} = A/V \times K\tau, \text{ 其中 } [N]^* \text{ 为气相平衡时的含 N 量; } [N]_0 \text{ 为初始含氮量; } [N] \text{ 为某一瞬时钢液中实际含 N 量; } A \text{ 为气—液相界面面积; } V \text{ 为熔体体积; } K \text{ 为表观速度常数; } \tau \text{ 为反应时间。}$$

从该式可知,在 A、V 及  $[N]^*$  一定的情况下,增大某时刻钢液中的含 N 量,使得表观速度常数 K 变大,从而增大钢液的吸 N 速率,提高钢液含氮量。因此,钢液中 N 的添加实际是以过饱和氮化合金形式加入熔体,最终达到增 N 目的。

迄今为止,有不少研究者采用常压熔炼的方法制备出高 N 不锈钢。刘继冰等<sup>[20]</sup>在常压下以氮化铬铁为氮源制备出 N 含量高达 0.8% 的高 N 无 Ni 不锈钢,为制备节镍型双相不锈钢拓展了新的增 N 途径。其添加氮化合金的关键工艺为:先将事先设计好的试验钢所需原材料按成分比例加入熔炼炉中,待熔化均匀后,再将粒度为 2 mm ~ 3 mm 的氮化铬铁颗粒按要求加入钢液中。值得注意的是,合金中 N 含量的准确控制与氮化合金的粒度密切相关。氮化合金粒度过小,则不易加入到钢液中,而且容易造成 N 流失;氮化合金粒度过大时,熔化过程中 N 无法均匀地固溶到熔体中,致使钢液中 N 含量过低。此外,应合理控制加入氮化合金的时间,一是保证氮化合金在钢液中均匀熔化;二是有充足的搅拌时间,但不宜过长,否则 N 极易逸出。丁铁锁等<sup>[17]</sup>也采用该法制备了资源节约型双相不锈钢 Cr29Mn12Ni2N 0.6 W<sub>x</sub>(x=1,2,3),其具体熔炼工艺为:在氩气保护气氛下,按所设计的合金成分比例将纯铁、铬铁合金、钨铁合金、纯锰等原料加入到真空熔炼炉中,完全熔化后添加少量硼铁和钙丝以达到脱氧、脱硫目的;待合金凝固后,再在氮气的氛围中加入一定量的氮化锰继续熔炼,最后待氮化锰完全固溶于熔体中,在合适温度下将溶液浇注成钢锭。

## 4 以 Mn/N、Mn 代 Ni 对双相不锈钢性能的影响

### 4.1 生物相容性

一直以来,Ni 作为奥氏体稳定元素,在双相不锈钢中具有不可撼动的作用。关于 Ni 的危害性生物医药科学家和工程师们做了大量的研究和

调查,认为其作为重金属易造成土壤和水资源污染;对人体而言,Ni可能诱导呼吸道过敏,频繁接触Ni和含Ni化合物可能导致皮炎以及致癌的危险。以N代Ni在稳定奥氏体方面具有更好的优势,N的应用减少了不锈钢中Ni的使用,从而有效阻止Ni的危害。中科院对自主研制的新型医用高N无Ni不锈钢 BLOSSIN4 (17Cr-12Mn-Cu-0.43N)进行细胞毒性实验,结果表明与含Ni的316L不锈钢相比具有更好的生物兼容性<sup>[21]</sup>。美国Capenter公司开发的高N无Ni奥氏体不锈钢(Fe-21Cr-22Mn-1Mo-1N)也具有较好的力学性能和生物兼容性,并于2002年纳入ASTM标准中<sup>[22]</sup>。因而,以N代Ni不锈钢由于具有良好的机械性能和生物兼容性,在医疗器械行业可广泛使用。

#### 4.2 耐腐蚀性能

近年来,关于节镍型双相不锈钢耐蚀性能的研究一直是个热门话题。其研究领域主要涉及两方面:一是材料本身的耐腐蚀性能,主要与材料的化学成分紧密相关;二是材料经不同热处理工艺后耐蚀性能发生的变化。

##### 4.2.1 化学成分对耐腐蚀性能的影响

在双相不锈钢中,Cr是形成铁素体的元素之一,它能显著提高钢的耐蚀性和钝化膜破裂后的修复能力,保持钝化膜的稳定性,但钢中的Cr含量不宜过高,因为Cr能扩大铁素体相区,Cr含量的提高会加速 $\sigma$ 相的析出,使钢脆性增大;Mo同Cr一样也是铁素体形成元素,Mo能富集在钝化膜中,增强钝化膜的稳定性,文献<sup>[23]</sup>认为Mo以 $\text{MoO}_4^{2-}$ 形式吸附在钝化膜表面,能抑制金属的再溶解,提高金属的耐点蚀性能;Ni是奥氏体形成元素之一,有平衡两相组织的作用,但钢中Ni含量不宜过高或过低,否则会降低材料的性能;N的加入能显著改善双相不锈钢的耐点蚀、耐缝隙腐蚀以及耐晶间腐蚀等性能,还能调节Cr、Mo等合金元素在 $\alpha$ 和 $\gamma$ 两相之间的分配,此外,合金中N含量越高, $\alpha$ 、 $\gamma$ 两相中的Cr、Mo等合金元素相差越小。

石璐璐等<sup>[24]</sup>制备了两组节镍型双相不锈钢00Cr22Mn8Ni0.5N0.3(试样代号为Cr22-1#)和00Cr22Mn8Ni0.5Cu0.7N0.3(试样代号为Cr22-2#),研究了Cu元素对其耐蚀性能的影响。FeCl<sub>3</sub>浸泡失重结果显示,Cr22-1#和Cr22-2#的平均腐蚀速率分别为3.871 g/(m<sup>2</sup>·h)和2.327 g/(m<sup>2</sup>·

h),均小于304奥氏体不锈钢的4.965 g/(m<sup>2</sup>·h),表明节镍型22Cr双相不锈钢耐蚀性能较304奥氏体不锈钢好,且Cr22-2#的耐腐蚀能力优于Cr22-1#,说明Cu能降低材料的腐蚀速率,有利于耐蚀性能的提高。

Merello等<sup>[25]</sup>研究了合金元素对节镍型18Cr~24Cr双相不锈钢耐蚀性能的影响。通过相关的试验,得出点蚀电位与点蚀当量抗力值的数学关系式,即 $E_p = 2.94 \exp(0.14 \text{PREN}_{16})$ 。此外,他们还将试验合金分成3组,第1组 $\omega_{\text{Mo}} < 1\%$ ,第2组 $\omega_{\text{Mo}} = 1\% \sim 3\%$ ,第3组 $\omega_{\text{Mo}} > 3\%$ ,通过对比3组合金中不同Mo含量对点蚀电位增量的影响。结果表明,在第1组合金中,增加每单位的PREN其 $E_p$ 增量值为24 mV;在第2组合金中,增加每单位的PREN其 $E_p$ 增量值为52 mV;而在第3组合金中,增加每单位的PREN其 $E_p$ 增量值最高,可达93 mV。可见,Mo对新型合金耐点蚀性能起着不可代替的作用。

Toor等<sup>[26]</sup>研究了Mn对节镍型系列双相不锈钢18Cr-4~11Mn-0~2Ni-0~1Mo-0.2N耐腐蚀性能的影响,并对其力学性能进行相关探讨。结果显示,合金中Mn含量分别为4%、6%和11%时,其相应的点蚀电位分别为400 mV、310 mV及270 mV,表明Mn能降低合金的点蚀电位,从而使合金的耐点蚀性能变差。此外,他们还采用背散射技术利用扫描电镜进行观察,发现合金中有非金属夹杂物的析出,且数量和尺寸均随着Mn含量的增加而增加,经证实该夹杂物为(Mn,Cr)氧化物,能使材料的耐蚀性能急剧下降。

##### 4.2.2 热处理工艺对耐蚀性能的影响

双相不锈钢的组织及性能不仅取决于化学成分,还与热处理工艺有关。当采用不同的热处理工艺时,不仅组织中两相的形貌、相比例及大小发生变化,而且合金元素在两相中的分布也发生改变,从而影响双相不锈钢的性能。此外,双相不锈钢在后续热加工及长时间高温作业下,其合金元素扩散能力加强,在这种情况下,铸件在缓冷过程中极易析出有害间相,如 $\sigma$ 相、 $\chi$ 相、 $\gamma_2$ 、 $\text{M}_{23}\text{C}_6$ 及 $\text{Cr}_2\text{N}$ 等<sup>[27]</sup>,这些析出相会使双相不锈钢的耐蚀性能显著变差。因此,研究热处理工艺对指导双相不锈钢新体系的设计具有一定的现实意义。

韩冬等<sup>[28]</sup>采用动电位极化法和动电位再活化法(EPR)对时效温度在700℃,时效时间分别为3 min、6 min、30 min、120 min的经1050℃固

溶后的 2101 双相不锈钢材料的电化学腐蚀行为进行了研究。结果显示,固溶态试样的点蚀优先萌生于  $\alpha/\gamma$  相界面,并向铁素体相内生长,表明  $\gamma$  的抗点蚀能力强于  $\alpha$ ;时效态试样的点蚀行为优先在  $\text{Cr}_2\text{N}$  周围发生,即在  $\gamma_2$  上。由于  $\gamma_2$  的 Cr 元素含量低于  $\alpha$  和  $\gamma$ ,因此其耐蚀性能较差。此外,EPR 曲线的拟合结果显示:时效时间分别为 0 min、3 min、6 min、30 min 及 120 min 时相应材料的  $R_a$  值分别为 0.2%、0.45%、2.23%、6.95% 和 13.41%。 $R_a$  值越大,表示试样的晶间腐蚀敏感性越强,相应的耐晶间腐蚀性能越差。因此,随着时效时间延长,2101 双相不锈钢的耐晶间腐蚀性能逐渐变差。

Zhang 等<sup>[29]</sup>采用动电位极化法和临界点蚀温度测试法(CPT)研究固溶温度(1 000 ~ 1 200 °C)对 LDX2101 双相不锈钢耐点蚀性能的影响。极化曲线测试结果显示:分别经 1 000 °C、1 050 °C、1 080 °C 及 1 100 °C 固溶处理试样具有较低的维钝电流密度和较宽的钝化区,点蚀电位区间为 359 mV ~ 448 mV;当固溶温度继续升高到 1 150 °C 以上时,其维钝电流密度急剧下降,点蚀电位也不断下降,经 1 200 °C 固溶处理后试样的点蚀电位只有 102 mV。CPT 测试结果表明,随着固溶温度的升高,试样的临界点蚀温度下降,这与极化曲线得到的规律相吻合;经 1 000 ~ 1 100 °C 固溶处理后的试样,其临界点蚀温度略有下降(从 35.2 °C 降低至 31.8 °C),当温度进一步升高到 1 150 °C 及以上时,其临界点蚀温度急剧下降,经 1 200 °C 固溶处理后试样的临界点蚀温度只有 26 °C。研究认为,随着固溶温度的升高,耐点蚀性能不断下降,且点蚀优先发生在铁素体/奥氏体相界面或铁素体内部。

李学峰等<sup>[30]</sup>研究了 950 °C ~ 1 200 °C 温区处理后的 00Cr21Mn5Ni1N 节镍型双相不锈钢耐点蚀及耐晶间腐蚀性能,并选取 00Cr22Ni5Mo3N 双相不锈钢和 00Cr19Ni9 奥氏体不锈钢进行对比。结果表明:00Cr21Mn5Ni1N 双相不锈钢经 1 050 °C 固溶处理时的综合性能最佳,其耐晶间腐蚀性能最好,耐点蚀性能相比 00Cr19Ni9 要好但比 00Cr22Ni5Mo3N 略差。

#### 4.3 对力学性能的影响

节镍型双相不锈钢中含 N 量的提高,对材料的力学性能极为有利。N 强化力学性能的机理主要有以下两方面<sup>[31]</sup>:(1)优越的间隙固溶强化能

力;(2)导致电子结构发生变化。N 原子能占据面心立方的八面体间隙,使基体发生晶格畸变,从而强化晶界。与 C 原子相比,N 原子半径更小,更容易固溶在基体中,从而提高基体的强度。此外,节镍型双相不锈钢中添加适量的 Mn 可以显著提高不锈钢的韧性和抗拉强度<sup>[32]</sup>,但对屈服强度的影响较弱,这与文献[9]描述的一致。

除了材料自身的化学成分会对力学性能产生影响外,热处理工艺也能显著影响双相不锈钢的力学性能。Zhang 等<sup>[3]</sup>研究时效温度对成分为 Fe-21.4Cr-1.2Ni-5.7Mn-0.23N-0.31Mo 节 Ni 型双相不锈钢室温冲击性能的影响。结果显示,随着时效温度从 550 °C ~ 700 °C 变化,材料的冲击值不断下降,在 700 °C 时达到最小,为 37 J,仅相当于固溶态时的 34%;在 700 °C ~ 1 050 °C 进行时效处理,其冲击值不断增加。此外,700 °C 时效 3 min 材料的冲击值显著下降,仅为时效 10 min 的一半。SEM 显示,在  $\alpha/\gamma$  和  $\alpha/\alpha$  界面上分布着大量析出物,而这些析出物经 XRD 证实为  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,而正是由于时效过程中  $\text{Cr}_2\text{N}$  的析出导致 2101 双相不锈钢冲击性能的下降。

Jiang 等<sup>[19]</sup>开发了节镍型双相不锈钢 22Cr-8.0Mn-xNi-1.0Mo-0.7Cu-0.7W-0.3N ( $x = 0.5 \sim 2.0$ ),并对其组织及力学性能进行了研究。结果表明,该系列的合金具有良好的两相组织,且在 750 °C ~ 1 300 °C 温度区间进行热处理时,没有发现析出相;此外,该系列合金具有优良的室温力学性能,其抗拉强度、屈服强度、延伸率分别可达 750 MPa、500 MPa、40%。该类合金的综合力学性能高于传统 AISI304,其原因一方面是由于平衡的两相比例有利于改善双相不锈钢的强度;另一方面 N 以间隙原子的形式固溶奥氏体相中,起到强化奥氏体的作用。

Straffelini 等<sup>[33]</sup>研究了 2101 和 2304 节镍型双相不锈钢经 550 °C ~ 850 °C 时效处理 5 ~ 120 min 后其冲击断裂行为。结果表明,2101 双相钢在 550 °C 和 650 °C 时效 5 min 时断裂,其断裂行为表现为韧断,而经其他温度时效处理后的断裂行为表现为脆断;2304 双相钢经时效处理后,其断裂行为为典型韧断。二者之所以产生不同的断裂行为是由于在时效过程中第二相的分布位置不同,2101 双相钢的第二相粒子(主要为氮化物)分布在  $\alpha/\gamma$  界面,会对材料产生脆性断裂;而 2304 双相钢的第二相粒子( $\gamma_2$ )主要分布在  $\gamma$  相内,不

会对材料造成脆化。

## 5 节镍型双相不锈钢存在的问题

在制备上,常规冶炼方法存在工艺复杂、含氮合金贵且增氮困难等诸多问题;增压冶炼法存在设备昂贵、复杂、能耗大等问题;粉末冶金法虽然比较经济高效,但粉末的制备和烧结难以实现大规模的生产和供应,且制备过程中粉尘易造成污染,同时生产结构复杂、尺寸较大的零件也存在困难。

节镍型双相不锈钢主要是通过增 N、增 Mn 的途径达到节 Ni 的目的。N 在进行高温热加工时,随温度降低其溶解度急剧下降,特别在凝固过程中易以过饱和形式析出,形成气泡、氮化物及偏析,造成材料组织及性能的改变。文献[7]通过铸造得到不同氮含量的双相不锈钢,发现铸造含氮双相不锈钢易产生气孔,进行高温固溶热处理时易发生相变,奥氏体相严重减少。文献[9]认为 N 虽具有优越的间隙固溶强化能力,但在 600~1 050 °C 时其热力学行为极其不稳定,容易导致有害间相  $\text{Cr}_2\text{N}$  在短时间内析出; $\text{Cr}_2\text{N}$  的析出促进  $\gamma_2$  的形成,从而造成材料耐蚀性减弱。向红亮等<sup>[34]</sup>研究也发现,材料经高温淬火后,N 在铁素体中以过饱和状态形式存在,快冷将导致  $\text{Cr}_2\text{N}$  在铁素体晶内或晶界析出,造成其周围区域贫 Cr,从而降低材料的耐蚀性能。另外,含氮不锈钢的焊接会比普通不锈钢产生更多的问题。文献[6,35]发现高 N 钢在熔焊时,N 除以固溶态形式存在于焊缝外,其余的 N 分别以氮气孔、氮化物及氮逸出的形式析出。这 3 种形式均会不同程度上造成 N 流失,且氮化物的析出会诱发其他脆性相如  $\sigma$  的形成,使焊接接头硬度和抗拉强度下降,极大恶化材料性能。

含氮不锈钢的加工硬化现象也不容小觑。陈巍等<sup>[36]</sup>对化学成分为 0.14C-Mn-Cr-0.56N 的含氮奥氏体不锈钢的加工性能进行了研究,发现该材料切削后表面硬度高出未切削的同一表面

41 HRC,因此,含氮不锈钢加工工艺也在一定程度上限制其应用。此外,节镍型双相不锈钢以 N、Mn 代 Ni 时,不锈钢中 Mn 含量较高会对材料的耐点蚀性能不利。Mn 主要与 S 结合,易形成 MnS 夹杂,且大多沿晶界分布,成为点蚀敏感点<sup>[2]</sup>;Mn 还能加快  $\sigma$  相的形成,扩大  $\sigma$  相的区域。另外,节镍型双相钢中 Ni 含量较低,会导致  $\sigma$  相的析出量增大。

## 6 结束语

节镍型双相不锈钢由于氮元素的引入,以及该元素与钢中其它元素(Mn, Cr, V, Nb, Ti 等)产生的交互作用,赋予了不锈钢许多优异的性能,如更高的强度、更好的塑韧性、更大的蠕变抗力、更优越的耐蚀性及生物相容性等,因而可广泛应用于石油化工、海洋勘探、海水净化、桥梁建筑、生物医疗等行业。然而,如前所述,目前已开发的各种加氮冶炼制备工艺在安全性、能耗、成本和控制方面均存在着不同程度的困难(如常压下吹氮所获得的氮增加量并不高;高压下冶炼工艺存在设备复杂、成本昂贵、难以大规模生产以及有安全隐患等问题;粉末冶金法存在含 N 不锈钢粉末制作过程复杂、生产效率低、高能耗等问题;常压下添加氮合金冶炼法,虽然安全系数提高,操作也相对简单,但氮合金价格昂贵,大规模生产受限制)。另外,节镍型双相不锈钢在后续热处理及焊接过程中氮容易流失,在切削及其它冷加工过程中容易产生硬化,导致该类钢的应用受到限制。不过随着研究的日益深入,科技人员对新技术和新方法的不断尝试,相信节镍型双相不锈钢的冶炼制备工艺、种类和性能将会不断得到改善、开发和提高;热处理、焊接及冷加工中的难题也将随着现代先进热处理技术、焊接技术、加工技术以及更优质刀具材料的开发得以解决,从而进一步扩展节镍型双相不锈钢的应用范围,使其向更好的综合性性能方向发展。

## 参考文献:

- [1] ALVAREZ-ARMAS I. Duplex Stainless Steels: Brief History and Some Recent Alloys[J]. Recent Patents on Mechanical Engineering, 2008, 1(1): 51-57.
- [2] 吴玖. 双相不锈钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1999.
- [3] ZHANG W, JIANG L Z, HU J C, et al. Effect of ageing on precipitation and impact energy of 2101 economical duplex stainless steel[J]. Materials Characterization, 2009, 60(1): 50-55.
- [4] CUI D W, QU X H, GUO P, et al. Sintering optimisation and solution annealing of high nitrogen nickel free austenitic stainless steels prepared by PIM[J]. Powder Metallurgy, 2010, 53(1): 91-95.
- [5] 张志方. 10Cr21Mn16NiN 高锰氮奥氏体不锈钢组织与性能研究[J]. 太原理工大学学报, 2012, 43(4): 449-452.
- [6] 夏明生, 田志凌, 彭云, 等. 高氮奥氏体不锈钢熔焊时电弧空间及熔池的氮行为[J]. 钢铁研究学报, 2007, 19(6): 9-15.
- [7] DIMITROV V I, JEKOV K, AVINC A. Prediction of the solubility of nitrogen in steels obtained by pressurised electroslag remelting process[J]. Computational Materials Science, 1999, 15(4): 400-410.
- [8] PARK Y H, LEE Z H. The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr-7Ni-1.5Mo-3W-xN duplex stainless steel castings[J]. Materials Science and Engineering: A, 2001, 297(1): 78-84.
- [9] SIMMONS J W. Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 1996, 207(2): 159-169.
- [10] SCHINO A D, KENNY J M, MECOZZI M G, et al. Development of high nitrogen, low nickel, 18% Cr austenitic stainless steels[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(19): 4 803-4 808.
- [11] SNIS M, OLSSON J. Reduce costs for storage and distribution of desalted water-use duplex stainless steel[J]. Desalination, 2008, 223(1): 476-486.
- [12] WANG J, UGGOWITZER P J, MAGDOWSKI R, et al. Nickel-free duplex stainless steels[J]. Scripta Materialia, 1998, 40(1): 123-129.
- [13] CHEN H, DING T S, LI J, et al. A new economical sigma-free duplex stainless steel 19Cr-6Mn-1.0Mo-0.5Ni-0.5Cu-0.2N[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2011, 18(4): 52-57.
- [14] ALVAREZ S M, BAUTISTA A, VELASCO F. Corrosion behaviour of corrugated lean duplex stainless steels in simulated concrete pore solutions[J]. Corrosion Science, 2011, 53(5): 1 748-1 755.
- [15] 崔大伟, 曲选辉, 李科. 高氮低镍奥氏体不锈钢的研究进展[J]. 材料导报, 2005, 19(12): 64-67.
- [16] UGGOWITZER P J, BÄHRE W F, WOHIFROMM H, et al. Nickel-free high nitrogen austenitic stainless steels produced by metal injection moulding[J]. Materials Science Forum, 1999, 318: 663-672.
- [17] 丁铁锁, 王涛, 崔世云, 等. 钨含量对新型高铬锰氮双相不锈钢 Cr29Mn12Ni2N0.6Wx 组织和性能的影响[J]. 理化检验(物理分册), 2010(10): 611-616.
- [18] Li J, Xu Y L, Xiao X S, et al. A new resource-saving, high manganese and nitrogen super duplex stainless steel 25Cr-2Ni-3Mo-xMn-N[J]. Materials Science and Engineering: A, 2009, 527(S1): 245-251.
- [19] JIANG D W, GE C S, ZHAO X J, et al. 22Cr High-Mn-N Low-Ni Economical Duplex Stainless Steels[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2012, 19(2): 50-56.
- [20] 刘继冰, 郭军, 季长涛, 等. 利用氮化铬铁合金生产高氮无镍奥氏体不锈钢的研究[J]. 铁合金, 2010, 41(1): 26-28.
- [21] 任伊宾, 杨柯, 张炳春, 等. 新型医用无镍不锈钢性能研究[J]. 功能材料, 2004, 35(zl): 2 351-2 354.
- [22] 杨柯, 任伊宾. 医用不锈钢的研究与发展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(12): 1-10.
- [23] 向红亮, 黄伟林, 刘东, 等. 29Cr 超级双相不锈钢表面腐蚀 XPS 分析[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2011, 23(4): 303-312.
- [24] 石璐璐, 马正欢, 崔世云, 等. 新型节镍 Cr22 双相不锈钢中铜的作用[J]. 上海大学学报(自然科学版), 2011, 17(6): 768-773.
- [25] MERELLO R, BOTANA F J, BOTELLA J, et al. Influence of chemical composition on the pitting corrosion resistance of non-standard low-Ni high-Mn-N duplex stainless steels[J]. Corrosion Science, 2003, 45(5): 909-921.
- [26] TOOR I U H, HYUN P J, KWON H S. Development of high Mn-N duplex stainless steel for automobile structural components[J]. Corrosion Science, 2008, 50(2): 404-410.

- [27] POHL M, STORZ O, GLOGOWSKI T. Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2007, 58(1):65-71.
- [28] 韩冬,蒋益明,邓博,等. 时效时间对 2101 双相不锈钢电化学腐蚀行为的影响[J]. *金属学报*, 2009, 45(8):919-923.
- [29] ZHANG L H, ZHANG W, JIANG Y M, et al. Influence of annealing treatment on the corrosion resistance of lean duplex stainless steel 2101[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(23):5 387-5 392.
- [30] 李学锋,李正邦,郭海生,等. 固溶温度对 00Cr21Mn5Ni1N 节镍型双相不锈钢组织和性能的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2007, 19(10):44-47.
- [31] 卡曼奇 U·曼德里,贝德威 R. 高氮钢和不锈钢:生产、性能与应用[M]. 李晶,黄运华,译. 北京:化学工业出版社, 2006.
- [32] KEMP M, BENNEKOM A V, ROBINSON F P A. Evaluation of the corrosion and mechanical properties of a range of experimental Cr-Mn stainless steels[J]. *Materials Science & Engineering: A*, 1995, 199(2):183-194.
- [33] STRAFFELINI G, BALDO S, CALLIARI I, et al. Effect of Aging on the Fracture Behavior of Lean Duplex Stainless Steels[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2009, 40(11):2 616-2 621.
- [34] 向红亮,刘东,何福善,等. 固溶温度对超级双相不锈钢在海水中耐蚀性的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(1):25-28.
- [35] 夏明生,田志凌,彭云,等. 高氮奥氏体不锈钢的氮化物析出及其对焊接性影响[J]. *焊接学报*, 2005, 26(12):108-112.
- [36] 陈巍,庞学慧,刘燕林,等. 高氮不锈钢工艺性能研究[J]. *兵器材料科学与工程*, 2009, 32(5):73-77.

## Survey of Research on Ni-saving Duplex Stainless Steel

WANG Yongxia<sup>1,2</sup>, LU Qimin<sup>2</sup>, LI Dasheng<sup>1</sup>

(1. Department of Mechanical and Vehicle Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, China;  
2. School of Mechanical Engineering and Automation, Fuzhou University, Fuzhou Fujian 350116, China)

**Abstract:** Classification, characteristic, manufacturing technology and current status is reviewed. The effect of using Mn/N, Mn instead of Ni on properties is discussed. The main problems found in current research, the research and development direction in the future is prospected.

**Keywords:** Ni-saving; duplex stainless steel; property; progress

(责任编辑:李华云)