

# “相变”引发“质变”——阐述不锈钢在厨具行业的华丽蜕变

李 康

上海双立人亨克斯有限公司 研发部 上海 201112

**摘要:** 简述不锈钢发展史, 结合不锈钢理论知识从实际工作中出发查找不锈钢锅具粘锅、发黄、开裂原因。利用学术报告研究成果及试验测试, 最终采用可行性方案解决生产制造及客诉问题。

**关键词:** 不锈钢发展史; 厨具; 奥氏体相变

## “Metallographic change” rise to “Qualitative change”- -Expound Stainless-steel gorgeous degenerated in Kitchenware

Kang Li

(R&D Dept., ZWILLING J.A. HENCKELS SHANGHAI LTD., Shanghai Minhang district 201112, China)

**Abstract:** This paper provides a brief overview of the development history of stainless steel and investigates the reasons behind common problems with stainless steel cookware, such as sticking, yellowing, and cracking, based on theoretical knowledge of stainless steel and practical experience in the field. Through academic reports, research results, and experimental testing, a feasible solution was developed to address production and customer complaint issues.

**Keywords:** History of stainless steel; Kitchenware; Austenitic phase transition

### 引言

世界上最早冶铁炼钢的国家非中华民族莫属, 关于冶铁、炼钢、铸锻和热处理的各种技艺, 我们的祖先早在三千多年之前就掌握到了, 足足比欧洲国家早了 1700 多年, 对全人类文明与进步做出了非常重要的贡献。当今不锈钢制品在工业、农业以及日常生活中都得到了广泛运用, 追溯其历史是上世纪初的事。法国的居耶和波鲁兹两人在炼铁的时候发现掺一点铬, 其制造出来的钢就能抵御大气、酸、碱、盐等的腐蚀, 就将其成为不锈钢。同时一战期间, 亨利·布雷尔利在研究兵器过程中从试验品垃圾堆中也偶然发现了一块锃光瓦亮的含有 0.24% 碳和 12.8% 铬元素的钢材, 至此不锈钢被正式发掘并得以运用。

### 一、不锈钢在厨具行业的应用

#### 1.1 不锈钢厨具发展现状

现如今人们的日常生活中已离不开不锈钢厨具, 同时伴随着餐饮业以及人们对于高品质生活需求增涨而逐渐发展起来。但各个国家厨具行业存在差异性, 厨具品牌价值也应运而生, 目前世界上比较知名的厨具品牌主

要还是集中在欧美国家, 比如: 双立人 (Zwilling)、福腾宝 (WMF)、菲仕乐 (Fissler) 等品牌厨具。据有关数据统计, 不锈钢厨具及不锈钢杂件制品出口额归入“不锈钢制餐桌、厨房或其他家用器具及其零件”项统计, 大约占据不锈钢厨具出口总量的 10%<sup>[1]</sup>。

#### 1.2 不锈钢餐厨具主要用途

近些年, 由于我国房地产行业的迅猛发展, 从而带动了厨房不锈钢餐具、不锈钢厨具以及不锈钢厨房设备等行业持续、健康、快速、稳定的发展。不锈钢按使用用途可大致分为不锈钢刀、餐具以及锅具, 其主要包含不锈钢材质刀具、不锈钢碗、盘, 不锈钢叉、勺, 以及不锈钢锅具等。其中关于不锈钢锅具, 具体又可分为如下类别: 不锈钢炒锅、汤锅、蜂巢锅、高压锅等。

#### 1.3 不锈钢餐厨具主要材质

近年来, 全球最大的不锈钢生产和消费大国非中国莫属, 从 2017 年开始我国不锈钢粗钢产量就跨入了 2500 万吨大关。430 铁素体不锈钢和 304 奥氏体不锈钢为现阶段市场上不锈钢厨具制作的使用材料。

##### 1.3.1 铁素体不锈钢

铁素体: 指碳溶解在  $\alpha$ -Fe 中的间隙固溶体 (可用

符号F表示)。其结构为体心立方晶格(图1),同时铁素体也可通过先共析析出的亚共析成分奥氏体形成。

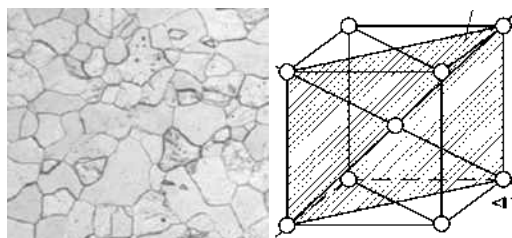


图1 铁素体(体心立方结构)

早之前人们口中的“不锈铁”即是指铁素体不锈钢,通常是指以铁素体组织为主的不锈钢。其中铁素体不锈钢铬含量在11%~30%,正常情况下铁素体不锈钢不含有镍的成分,优点如下:较小的膨胀系数、优质的抗应力腐蚀、较高的导热系数以及尚佳的抗氧化性能等,打多用于制造耐水、水蒸汽、大气及酸腐蚀零件。但同时也有如下缺点:冷态下成型性较差、材料塑性和韧性偏低和较为敏感的晶间腐蚀性<sup>[2]</sup>。铬铁素体不锈钢最为典型的代表材料牌号即是430不锈钢(国标牌号:1Cr17),同时市场上不锈钢应用最多就是铁素体不锈钢,430型不锈钢的耐腐蚀性能较好,乃至可以与304型奥氏体不锈钢相媲美,其缘由在于金属铬的含量较高的存在于其中。最为关键的是,从成本角度而言430型不锈钢生产成本与304型奥氏体不锈钢还是有很大优势,现如今厨具和餐具等也会用430型不锈钢来加工制造。

### 1.3.2 奥氏体不锈钢

奥氏体:是指 $\gamma$ -Fe中固溶少量碳的无磁性固溶体,从显微组织来看呈现出片层状显微组织结构,奥氏体特点主要有:良好的塑性、较低的强度及拥有一定的韧性,同时不具有铁磁性。奥氏体结构呈现面心立方(图2),有较大八面体间隙,也就就意味着可以更多的空间容纳碳原子。

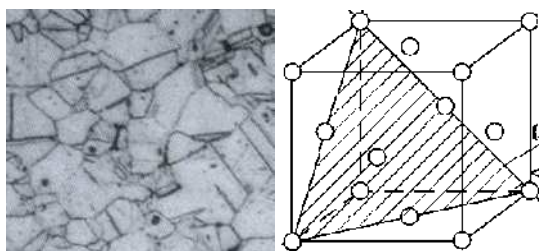


图2 奥氏体(面心立方结构)

奥氏体不锈钢有一个关键的特性,就是无论在高温还是常温下都是以奥氏体组织形态为主的型不锈钢。奥氏体不锈钢的有点有很多,主要如下:可焊性能好、工艺性能优以及力学性能佳等特点,同时奥氏体不锈钢拥有优异的耐腐蚀性,能够抵抗多种腐蚀介质,所以能大范围适用于现代工业多领域。奥氏体不锈钢的另外优异的特意是指它的低温韧性和非铁磁性均非常显著,从而再进一步扩大了其应用领域范围<sup>[3]</sup>。在当今厨具材质方

面,304型奥氏体不锈钢得益于优秀的冷态成型可加工性能及较高的金属镍含量。

## 二、不锈钢厨具问题点及原因分析

### 2.1 不锈钢炒锅易粘锅问题

#### 2.1.1 原因分析

(1)前面提到不锈钢结构有微孔间隙,在锅具受热冷却后热胀冷缩导致不锈钢被挤压变形,形成表面的不均匀微孔隙。此时放入食材会因不锈钢表面的不均匀性而发生粘黏。

(2)不锈钢导热快升温迅速,锅具和油烧的过热就导致食物烧焦碳化产生粘性,从而出现粘锅现象。其中在不锈钢锅身受热中,Fe在高温和一定压力条件下会和水蒸气发生反应,生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 和 $\text{H}_2$ 。当反应达到平衡后,当水蒸气中还有一定的 $\text{O}_2$ 时,Fe最终会生成一定量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。因此不锈钢锅加热烹饪时,锅内蒸汽压力越低、温度越高,也就越容易与食物发生氧化导致容易粘锅。

### 2.2 不锈钢锅久用后发黄问题

#### 2.2.1 原因分析

(1)304不锈钢中含有铬元素,其使不锈钢表面形成一层氧化铬膜而具有耐腐蚀、耐锈能力,当不锈钢锅受热时其表面容易氧化发黄。

(2)当不锈钢锅烹饪时锅体外壁会有附着食用油的几率,尤其大火烹饪后食用油遇热烘干后泛黄,进而转变为咖啡色甚至黑色。

### 2.3 不锈钢汤锅、高压锅开裂问题

实际应用举例:我司系列高压锅中其中Vita Air款高压锅在用户使用过程中锅身开裂导致无法使用(图3)。从本起客户投诉中,加热使用过程中锅身开裂轻则泄压无法继续使用,重则可能会发生爆裂引发伤人事故。相比前面部分不锈钢厨具粘锅、发黄问题而言,更需引起重视。

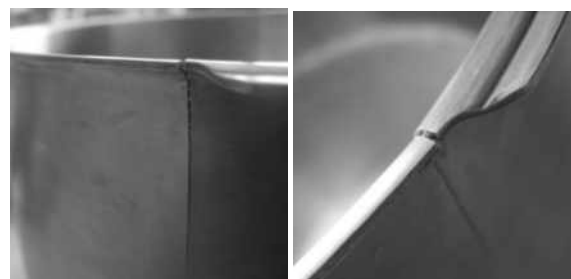


图3 双立人Vita Air款高压锅客诉锅身

#### 2.3.1 原因分析

(1)点蚀破坏导致开裂:304不锈钢板之所以能广泛应用于现代工业领域以及日常生活中得益于其表面形成致密的氧化铬薄膜而具有高抗腐蚀能力。但同步在抗均匀腐蚀时,却难以避免局部点状对不锈钢的腐蚀(点蚀),材料表面是点蚀发生的起始位置,紧接着有如下两个阶段:形核阶段和长大阶段,最后迅速地纵向扩展

向至材料表面以下。故,极大的突发性和隐蔽性是点蚀破坏所具有特性。然而腐蚀发生处并非偶然,在制造过程中硫化物会在局部区域聚集在一起(产生很高浓度),促使铬元素在周边小范围浓度降低。

此裂痕的断口形貌可通过扫描电镜观察试样,主要分为两种形态:1.机械断裂(韧性):样本断切面为微孔韧窝结构;2.脆性断裂:主要形态为样本断切面呈现沿晶界型(或穿晶型断裂);

304不锈钢板承受应力的合金在腐蚀性环境中由于裂纹的扩展而互生失效是304不锈钢板应力腐蚀开裂原因,无论是外应力还是残余应力,或者两者同时兼备<sup>[4]</sup>。

(2)相变转换引起内应力导致开裂:不锈钢中奥氏体不锈钢的冷硬化系数较高(0.34)。不锈钢中奥氏体由高温状态迅速冷至室温所得到的都是亚稳定型奥氏体基体组织。诱发马氏体转变的外部条件:在承受冷变形时,马氏体组织会由其中一部分奥氏体转变而成,也就是马氏体组织转变由来。马氏体在不锈钢中主要有两种形态:一种呈铁磁性,另一种为非铁磁性。铁磁性马氏体为体心立方结构;而非铁磁性马氏体为密集六方结构,叫做 $\epsilon$ 相。通过有规则的原子排列、大规模的变化即是马氏体转变,也是一种很短的时间内迅速完成的无扩散相变。

另外,奥氏体转变为马氏体时体积要膨胀,引起很大的内应力,往往导致锅身的变形或开裂。当奥氏体向马氏体转变时晶格里溶解了所不能溶解的碳,从而把铁素体的晶格“撑”大了,成为正方结构,“撑”大的程度称为正方度。所以,转变过程中的体积膨胀是奥氏体向马氏体转变标志性的过程。

由此可知,不锈钢板加工硬化程度大,特别是在拉伸形变量较大的有一定深度的不锈钢汤锅、高压锅身在拉伸变形过程中发生相变,会产生新的马氏体组织,其缘由是因为高压锅身中部分奥氏体会转变成为了马氏体。与此同时,组织结构由面心立方转变为体心立方(或密排六方),马氏体组织与原来的奥氏体组织维持共格,迅速地发生无扩散性相交(以切变的方式),即切变方式产生相变(类似机械孪生),同时无需扩散原子。新的组织金相(新相——马氏体)和原来的组织金相(母相——奥氏体)共格。

从用户角度而言不锈钢锅不沾、发黄问题,使用手法稍加注意或可避免,均不会对用户造成人身伤害。而

锅身开裂,尤其是高压锅加压过程中的开裂,则不容小觑。

### 三、不锈钢锅具开裂问题的解决

304奥氏体不锈钢在热处理过程中,体积会发生膨胀,故会有内应力的产生,若内应力超过屈服强度就会变形,超过钢的强度极限就会开裂。

综合以上,为了预防开裂的发生,必须消除残余应力,降低马氏体转化率,有如下两种方案从而由“相变”引发了最终“质变”:

#### 方案一

消除马氏体组织,高温下可发生相变,304奥氏体不锈钢在1010~1050℃退火时,通常只对拉伸件的口部进行退火,以避免整个拉伸件退火,较快的是高频退火。对圆筒拉伸件而言,当高径比大于等于0.8,直径大于等于300时,就需要进行退火处理。当然,如果高径比小于0.8的时候会出现裂纹,应立即安排退火。故,在锅身拉伸完成后对其进行高温退火即可。

#### 方案二

基于以上,马氏体成型条件核心是奥氏体位错导致。经大量试验对比,若在奥氏体不锈钢拉伸变形时对模具进行加温(约82℃),不锈钢圆盘此时由冷加工变为热态加工,故在热拉伸过程中有效阻止了奥氏体位错即减少了马氏体数量形成,从而有效防止开裂风险。

#### 参考文献:

- [1] 吕田. 厨具行业电商化机遇与挑战并存[J]. 中国食品, 2015(7):95-95.
- [2] 邱智伟, 王国珍, 轩福贞. 不锈钢晶间腐蚀弯曲评价方法的影响因素[J]. 理化检验(物理分册), 2012, 48(8):495-499, 503.
- [3] 王奇, 杨卓越, 万润东, 等. 超高强度马氏体时效不锈钢带状偏析特征初步研究[J]. 热加工工艺, 2013, 42(18):161-163.
- [4] 李力, 张乐福, 唐睿. 奥氏体不锈钢和镍基合金在550℃/25MPa超临界水中的应力腐蚀开裂敏感性[J]. 腐蚀与防护, 2012, 33(11):928-931.

作者简介: 李康(1984-10-16), 男, 汉族, 上海人, 本科, 毕业学校: 南京工程学院, 目前职称: 中级(模具), 研究方向: 从事厨房锅具、餐具、小家电新产品研发。