氮对超细晶奥氏体不锈钢组织和性能的影响

彭 冰,刘 静,李光强,张 鑫

(武汉科技大学材料与冶金学院,湖北 武汉 430081)

摘 要:研究了在304不锈钢粉末中添加不同含量的氮化物,通过机械合金化和放电等离子烧结技术制备出不同N含量的超细晶奥氏体不锈钢,并分析了其组织和性能的变化。XRD图谱显示未添加N的烧结样由马氏体和奥氏体共同组成,而添加了N的烧结样由单一的奥氏体组成,TEM形貌观察发现烧结试样的晶粒尺寸都在纳米级别,而添加N的烧结试样比未添加N的烧结试样晶粒尺寸更加细小。力学性能测试结果显示烧结试样的硬度、耐磨性都随N含量的增加而增加,抗拉强度随N含量的增加先增后减。极化曲线的测量结果显示烧结试样的耐腐蚀性能随着N含量的增加而增加。

关键词:奥氏体不锈钢;氮;超细晶;组织;力学性能;耐腐蚀性能

中图分类号:TG142.1+3 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-7638(2007)03-0005-06

Effect of Nitrogen on Structure and Property of Ultra-fine Austenitic Stainless Steel

Peng Bing, Liu Jing, Li Guangqiang, Zhang Xin

(School of Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China)

Abstract: The structure and property of ultra-fine austenitic stainless steel with different content of nitrogen made by mechanical alloy (MA) and the spark plasma sintering (SPS) technology are investigated. The XRD-pattern show that sintered sample with nitrogen is composed of single austenite, while that without nitrogen is composed of austenite and martensite. TEM shows the grain size of sample all distributes in nanometer. The grain size of sample with nitrogen is smaller than that without nitrogen. The hardness and abradability of sintered sample increase with the rise of nitrogen. The tensile strength of sintered sample increases at first and then decreases with the rise of nitrogen. Measurement of polarization curve shows that the corrosion resistance of sintered sample is enhanced with the rise of nitrogen.

Key words: austenitic stainless steel; nitrogen; ultra-fine grain; structure; mechanical property; corrosion resistance

0 引言

早在20世纪50~60年代,氮作为钢中合金元素的研究曾有过一个热潮,以Mn、N代替Ni的奥氏体不锈钢就是当时最突出的一个代表性钢种。80年代后,高氮钢的研究再次引起人们的广泛关注,从1988年至今已召开了近十次高氮钢国际会议,高氮钢研究的领域较前有了进一步的扩大。N的性质与C相类似,是生成间隙相的主要元素,这是由它较小的原子尺寸及电子层结构所决定的。氮与碳都对钢的机械性能有重要的强化作用,它们在钢中都是以间隙溶质原子形式出现,但占据着不同的晶格

收稿日期:2007-03-25

基金项目:湖北省教育厅优秀中青年科技创新团队计划资助项目,鄂教科(2003)7。

作者简介:彭 冰(1982—),女,湖北武汉人,武汉科技大学材料与冶金学院硕士研究生,主要从事复合材料学研究。

位置[1]，由于氮原子占据在八面体间隙位置，因此氮原子更易于在固溶体中均匀分布。铁基和氮化物之间的界面能较小，所以氮化物更易形成弥散的细小强化相[2]。总之氮对钢材的力学性能，耐腐蚀性能都有着较大的影响。本实验在 304 不锈钢粉末中加入不同量的高氮铬铁粉末，通过机械合金化和放电等离子烧结技术制备不同氮含量的超细晶奥氏体不锈钢，并分析了氮对超细晶奥氏体不锈钢组织和性能的影响。

1 实验方法

1.1 试样制备

将 SUS304 不锈钢粉末(化学成分见表 1)与不同含量的高氮铬铁粉末(含有 Fe 27.2%，Cr 62.6%，N 8.48%)以及少量的 Ni 粉，Fe 粉进行混合，混合后的粉末其 Fe、Ni、Cr 的质量百分含量均与原 SUS304 不锈钢粉末的 Fe、Ni、Cr 质量百分含量相同，仅 N 的含量有所不同。混合后的粉末分别放入 QM - ISP4 - CL 行星式球磨机的四个球磨罐中，球磨罐抽真空后充氩气放入球磨机中，球磨机转速 350 r/min，球磨时间 200 h，每隔 10 min 正反转交替一次以减少粉末在球磨罐中的粘连，球磨后的最终粉末用直径为 10 μm 筛子筛分，以去除球磨过程中由于团聚而形成的大颗粒，防止这些大颗粒在烧结过程中形成孔洞。筛分后的粉末在 SPS - 1050 型等离子电火花烧结机上烧结成型。烧结前抽真空，真空度为 10 Pa，烧结温度 900 ℃，烧结压力为 50 MPa，升温时间 600 s，在 900 ℃下保温 300 s，然后烧结设备断电，试样在炉内由 900 ℃降至 200 ℃，再放入空气中自然冷至室温，烧结后的试样为圆柱体，直径 32 mm，高 5 ~ 6 mm。最后再用同样的方法将单一的 SUS304 不锈钢粉末球磨后烧结成型，以便与之前加了氮化物的烧结试样进行组织和性能上的对比。试样制备工艺流程图见图 1。

1.2 性能测试

表 1 SUS304 不锈钢粉末的化学成分

Table 1 Chemistry composition of SUS304 stainless steel power %

Cr	Ni	Si	Cu	Sn	Mn	C	S	P	O	Fe
18 ~ 20	10 ~ 12	0.8 ~ 1.0	2	1	< 0.2	< 0.08	< 1	< 0.03	< 0.05	余量

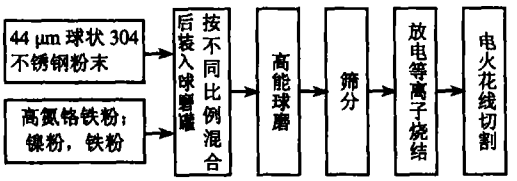

图 1 超细晶高氮奥氏体不锈钢的制备工艺流程

Fig.1 Preparation process of ultra - fine high nitrogen austenitic stainless steel

将烧结试样用电火花线切割机切割成形状符合性能测试要求的小试样，通过 XRD 和 TEM 实验对烧结试样的相组成和晶粒度进行分析，以比较 N 对烧结试样的相组成和晶粒度的影响，并对不同 N 含量的试样进行力学性能及耐腐蚀性能的测试，比较 N 含量对烧结试样的力学性能和耐腐蚀性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 烧结试样 N 含量分析

添加氮化物后的烧结试样实际 N 含量分析结果见表 2。

表 2 添加氮化物的四个烧结试样 N 含量

Table 1 N content of 4 samples added with nitride

编号	N 含量/%
1	1.01
2	1.19
3	1.32
4	1.33

2.2 XRD 相分析

图 2 为添加氮化物与没添加氮化物的烧结试样的 XRD 图谱，从图 2 可以看出添加了氮化物的烧结试样基体由奥氏体组成，而没有添加氮化物的烧结试样基体由马氏体和奥氏体共同组成，这是由于在球磨的过程中，氮化物在高能撞击的作用下逐渐分解，N 元素扩散到了粉末基体中，而氮是一种强烈稳定奥氏体的元素[3]，因此在烧结的过程中试样基体形成奥氏体，而没有加氮化物的粉末在球磨的过程中受到剧烈变形，由于形变诱导效应而形成大量的马氏体，在烧结过程中由于没有 N 元素稳定奥氏体，因此使烧结试样由马氏体和奥氏体共同组成。

2.3 电子显微分析

图3为添加氮化物与没添加氮化物烧结试样的

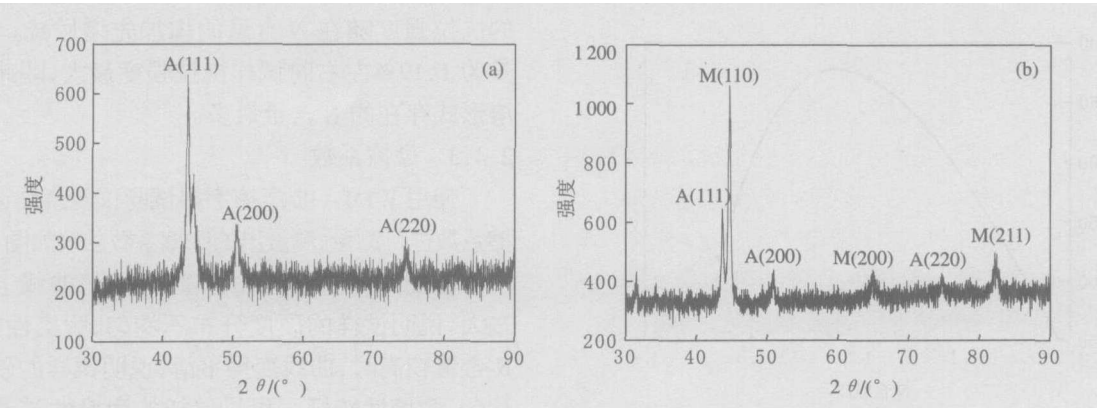

图 2　添加氮化物(a)与没添加氮化物(b)的烧结试样 XRD 图谱

Fig.2　XRD spectrum of sintered samples with nitride in it (a) and without nitride in it (b)

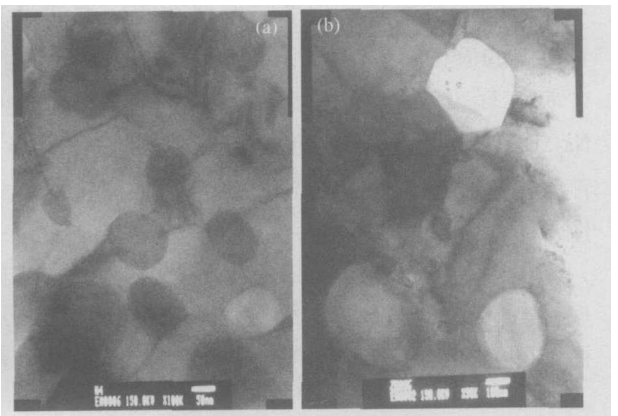

图 3　添加氮化物(a)与没添加氮化物(b)的烧结试样 TEM 形貌照片

Fig.3　TEM photograghs of sintered samples with nitride in it (a) and without nitride in it (b)

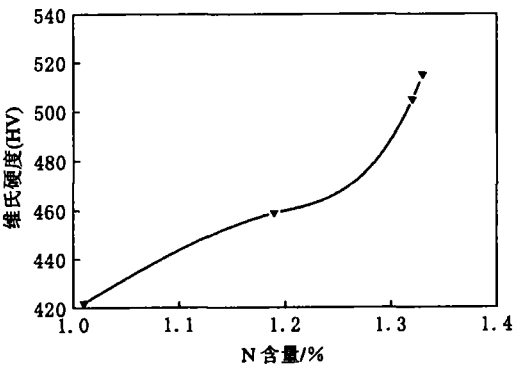

图 4　不同 N 含量烧结试样的维氏硬度变化曲线

Fig.4　Variation curves of Vickers hardness of sintered samples with different N content

TEM 形貌照片,从图 3 可以看出添加氮化物的烧结试样与没有添加氮化物的烧结试样晶粒尺寸都在纳米级别,但是添加了氮化物的烧结试样晶粒尺寸更加细小,这是由于细小弥散的氮化物分布在晶界[4],在烧结的过程中阻止了晶粒的长大。

2.4　力学性能测试

对不同 N 含量烧结试样的维氏硬度、抗拉强度以及耐磨性能进行了测定,分析了 N 元素对超细晶奥氏体不锈钢的这些力学性能的影响。

2.4.1　维氏硬度

使用 HV - 5 维氏硬度仪测得各烧结试样的维氏硬度随 N 含量变化的曲线,如图 4 所示。从图 4 可以看出随着 N 含量的增加,试样的硬度也不断增加,呈开始增加速度较慢,后来增加速度较快的趋势。烧结试样硬度(HV)要远高于普通 304 不锈钢(普通304不锈钢硬度HV约为300左右)。硬度的增加主要来自于 N 元素的固溶强化和氮化物弥散析出所形成的弥散强化以及纳米级晶粒所产生的细晶强化。其中氮化物的弥散强化对硬度的影响最大。文献[5]研究表明,在高氮钢中以固溶形式存在的 N 会随着 N 含量的增加而减少,氮化物的析出会随 N 含量的增加而增加。含氮量较高时,Cr_2N 由晶界析出转到晶粒内部的脆性析出,含氮量较低时,Cr_2N 不会沿晶析出[6]。所以在图 4 曲线的前一部分,N 主要以固溶的形式增长,试样硬度的增长速度较慢,在曲线的后一部分,N 主要以氮化物的形式增长,试样的硬度增加的速度变快。

2.4.2　抗拉强度

将烧结后的试样用线切割机切割成 35.0 mm × 5.0 mm × 3.5 mm 的拉伸试样,在 MTS810 拉伸实验机上进行材料的强韧性测试。

图 5 为不同 N 含量的烧结试样抗拉强度变化曲线,可以看出烧结试样最高的抗拉强度为 570 MPa,远高于普通304不锈钢300 MPa左右的抗拉强度。

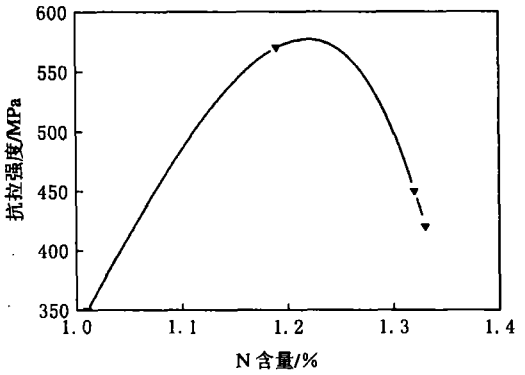

图 5 不同 N 含量的烧结试样抗拉强度变化曲线

Fig.5 Tensile strength of sintered samples with different N content

随着 N 含量的增加,试样的抗拉强度是先增加后减小。Uggowitzer 和 Harzenmoser 研究表明含氮钢的强度主要由 3 部分组成,即基体强度、氮原子间隙固溶在奥氏体面心立方晶格中而导致的晶界强化和固溶强化[7]。其中基体强度在各烧结试样中基本相同,而晶界强化和固溶强化都与试样中固溶形式存在的 N 含量有关。前面已经提到,高氮钢中随 N 含量的增加,以固溶形式存在的 N 会减少,因此烧结试样的抗拉强度随在 N 含量的增加先增后减。在 N 含量为 1.19%左右时试样抗拉强度最大,即此时以固溶形式存在的 N 含量最多。

2.4.3 摩擦系数

使用 WTM - IE 摩擦磨损试验仪对烧结试样的摩擦系数进行测量,测量出的摩擦系数曲线如图 6 所示。

由图 6 可以看出 N 含量较低时,曲线上下波动较大,说明试样的硬度分布不均匀,耐磨性能较差。N 含量较高时,曲线变得平滑,说明试样的硬度分布均匀,耐磨性较好。可见试样的耐磨性随着试样中氮含量的增加而增加。

2.5 耐腐蚀性能测试

使用 CHI600A 电化学工作站在腐蚀溶液中测量材料的极化曲线,观察试样遭受腐蚀的情况,腐蚀介质选择 0.25 mol/L 的 H_2SO_4 和 0.5 mol/L 的 Na_2SO_4,腐蚀速率为 25 mV/s,电极面积为 0.25 cm^2。测量出不同 N 含量烧结试样的自腐蚀极化曲线如图 7 所示。

从图 7 可以看出随着 N 含量的提高,试样的自腐蚀电位逐渐向左移动,即自腐蚀电位逐渐变小,从图7还可以得到各烧结试样的自腐蚀电流,由自腐

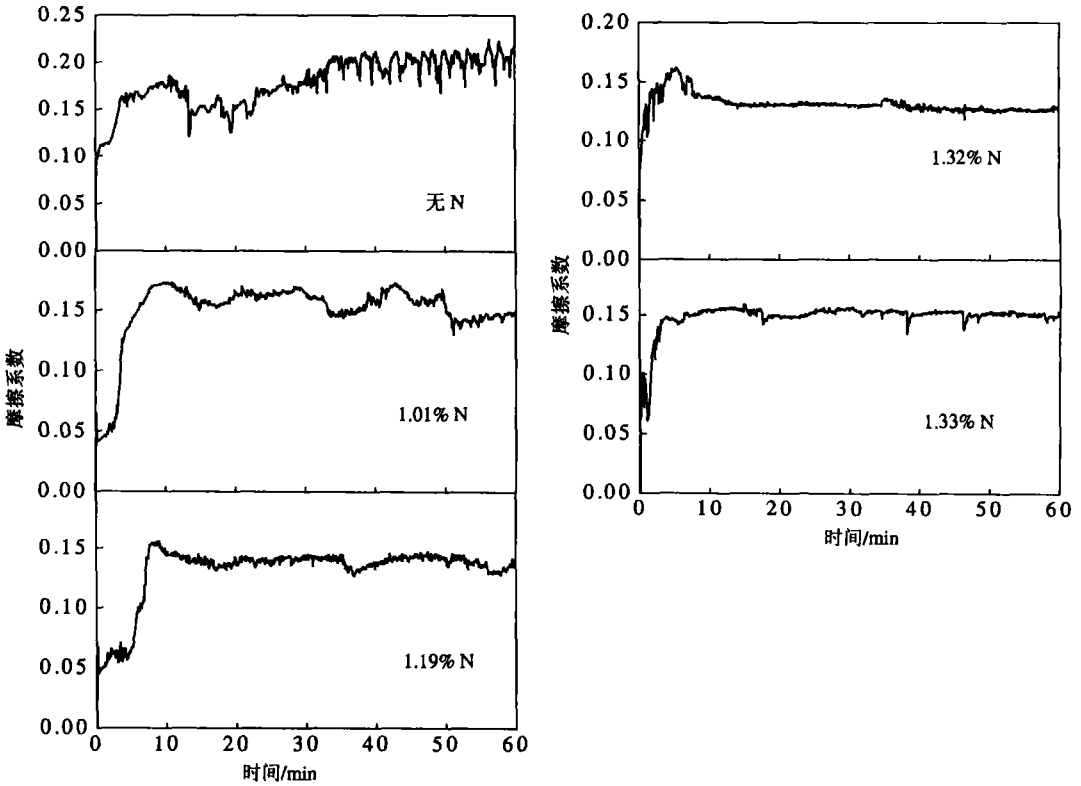

图 6 不同 N 含量的烧结试样摩擦系数测量曲线

Fig.6 Friction coefficient of sintered samples with different N content

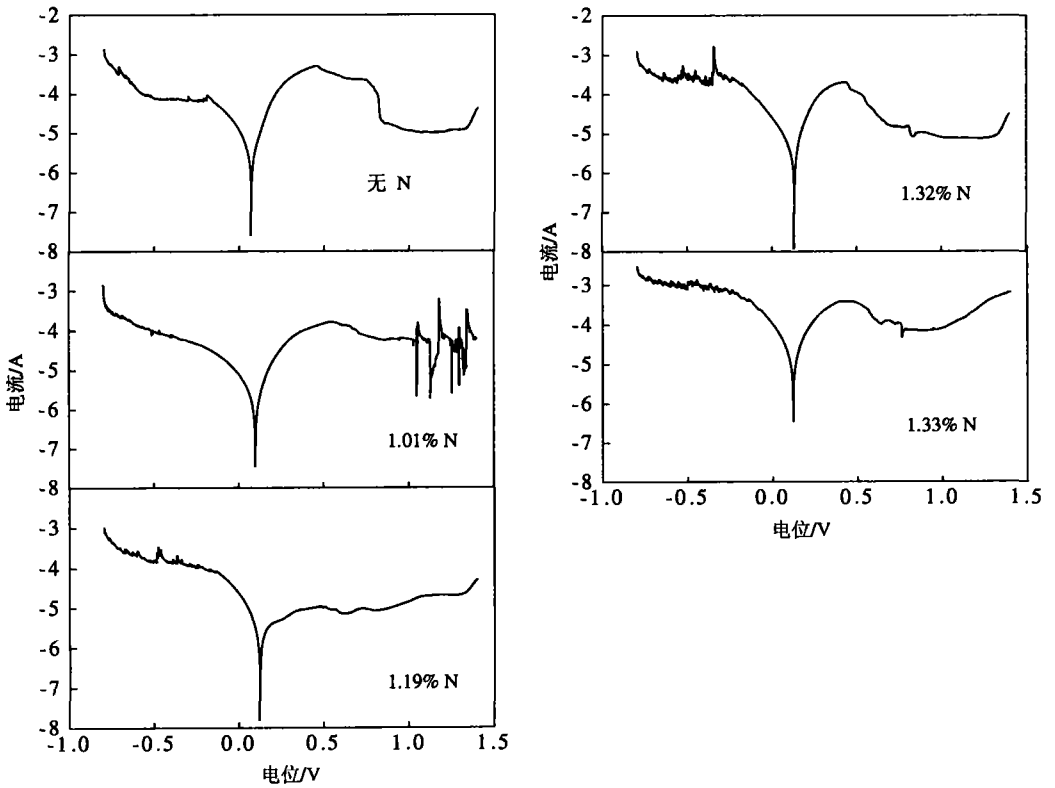

图 7　不同 N 含量烧结试样的极化曲线

Fig.7　Polarization curves of sintered samples with different N content

蚀电流计算出试样的自腐蚀电流密度和自腐蚀速率[8]如表 3 所示,从表 3 可以看出试样的自腐蚀速率随着 N 含量的升高而逐渐变小,说明试样的耐腐蚀性能随 N 含量的升高而逐渐增强。文献[9]研究表明氮提高奥氏体不锈钢耐敏化态晶间腐蚀的机理主要是贫铬理论,非敏化态晶间腐蚀机理主要是杂质元素偏聚理论。适量氮可以提高奥氏体不锈钢耐晶间腐蚀和晶间应力腐蚀的性能,主要是由于氮降低铬在钢中的活性,氮作为表面活性元素优先沿晶界偏聚,抑制并延缓铬氮化物 $Cr_{23}C_8$ 的析出,降低晶界处铬的贫化度。在含氮高的钢中虽有氮化铬在晶界析出,但由于氮化铬沉淀速度很慢,敏化处理不会造成晶界贫铬。Heon Young Ha 等的研究也表明,Cr_2N 只要不以片状形式存在,而是沿着晶界分布,随着氮含量的增加耐腐蚀性能也会增加[4]。

表 3　不同 N 含量烧结试样的自腐蚀电流、腐蚀电流密度和腐蚀速率

Table 3　Free corrosion current, corrosion current density and corrosion current speed of sintered sample with different N content

N 含量/%	自腐蚀电流 I_{corr}/A	腐蚀电流密度/A·cm^{-2}	腐蚀速率/g·m^{-2}·h^{-1}
无 N	1.03×10^{-4}	4.120×10^{-4}	2.861
1.01	7.49×10^{-5}	2.996×10^{-4}	2.080
1.19	6.98×10^{-5}	2.792×10^{-4}	1.936
1.32	1.09×10^{-5}	4.360×10^{-5}	0.300
1.33	6.96×10^{-5}	2.784×10^{-5}	0.193

3　结论

(1)N 元素主要通过固溶强化、氮化物的弥散强化和晶粒细化三种途径来改善超细晶奥氏体不锈钢的性能。

(2)N 的加入稳定了超细晶不锈钢中的奥氏体组织,细化不锈钢中的晶粒,并使超细晶奥氏体不锈钢的力学性能,耐腐蚀性能均有较大幅度的提升。

(3)随着 N 含量的增加,超细晶奥氏体不锈钢的硬度、耐磨性均逐渐提高,抗拉强度则先增加后减小,在 N 含量为 1.19%左右时,抗拉强度最大。

(4)随着 N 含量的增加,超细晶奥氏体不锈钢的耐腐蚀性能逐渐增强。

参考文献：

[1] Gavriljuk V G. Nitrogen in Iron and Steel[J]. ISIJ International ,1996, 36:738.

[2] Stein G, Menzel J, Dorr H. The Smelting and Performance of High Nitrogen Alloy Steel[A].Translation of High Nitrogen Steel[C] . Shanghai:Shanghai Institute of Iron and Steel,1990.112.
(Stein G, Menzel J, Dorr H. 高氮合金钢的冶炼及其性能[A]. 高氮钢译文集[C]. 上海:上海钢铁研究所, 1990.112.)

[3] Lang Yuping,Kang Xifan.The Corrosion Resistance of Super High Nitrogen Superausten Austenitic Stainless Steel and the Influence of Nitrogen[J]. Journal of Iron and Steel Research,2001,13(1):30 - 35.
(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[J].钢铁研究学报,2001, 13 (1):30 - 35.)

[4] Heon Young Ha, HyukSang Kwon. Effects of Cr_2N on the Pitting Corrosion of High Nitrogen Stainless Steels[J]. Electrochimica Acta, 2006,(8):2175 - 2180.

[5] Rawers J C, Dunning J S, Asai G, *et al*. Characterization of Stainless Steels Melted under High Nitrogen Pressure[J]. Metall Trans A, 1992,23:2061.

[6] Xia Mingsheng, Tian Zhiling, Peng Yun, *et al*.The Nitride Precipitation of High Nitrogen Austenitic Stainless Steels and the Effect on Welding Performance[J]. Transactions of the China Welding Instition. 2005,(26):108 - 112.
(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能的影响[J].焊接学报.2005,(26):108 - 112.)

[7] Uggowitzer P J, Harzenmoser M. The Strengthening Effect of Nitrogen on Austenitic Stainless Steel[A]. Translation of High Nitrogen Steel[C].Shanghai:Shanghai Institute of Iron and Steel,1990.120.
(Uggowitzer PJ, Harzenmoser M. 氮对奥氏体不锈钢的强化效应[A]. 高氮钢译文集[C]. 上海:上海钢铁研究所, 1990. 120.)

[8] Xia Chunlan,Wu Tian,Liu Haining, *et al*.The Determination and Application Investigation of Iron Polarization Curves[J]. College Chemistry, 2003, 18(5) :38 - 41.
(夏春兰, 吴 田, 刘海宁,等. 铁极化曲线的测定及应用实验研究[J]. 大学化学, 2003, 18(5):38 - 41.)

[9] Yuan Zhizhong,Dai Qixun.The Effect of Nitrogen on Stainless Steel[J].Journal of University of Jiangsu,2002,27(3): 72 - 75.
(袁志钟,戴起勋.氮在奥氏体不锈钢中的作用[J].江苏大学学报,2002,27(3): 72 - 75.)

编辑 余文华