

固溶处理对粉末注射成形高氮无镍不锈钢组织和性能的影响

邹黎明¹, 刘瑞洋², 蔡 璞³, 倪东惠⁴

(1. 广州科技贸易职业学院智能制造学院, 广东 广州 511442; 2. 鞍钢房产建设集团有限公司, 辽宁 鞍山 114000;
3. 广州金南磁性材料有限公司, 广东 广州 511328; 4. 华南理工大学机械与汽车工程学院, 广东 广州 510641)

摘 要: 为了提高粉末注射成形技术制备的高氮无镍奥氏体不锈钢的性能, 开展了后续固溶热处理。系统研究了固溶温度、固溶保温时间对不锈钢微观组织和力学性能的影响, 并对固溶前后不锈钢样品的耐腐蚀性能进行了比较。结果显示: 渗氮烧结后奥氏体基体中析出的 Cr_2N 第二相影响了不锈钢的力学和耐腐蚀性能。固溶处理后, 烧结形成的 Cr_2N 第二相消失, 为纯奥氏体组织。当固溶温度为 $1\ 150\ ^\circ\text{C}$, 固溶保温时间为 $10\ \text{min}$ 时, 不锈钢抗拉强度达到 $889\ \text{MPa}$, 延伸率达到 16.8% , 力学性能最优。与固溶处理前相比, 固溶处理后不锈钢样品腐蚀评级由 0 级提高到 10 级, 耐腐蚀性能大幅提高。

关键词: 高氮无镍不锈钢; 粉末注射成形; 固溶处理; 氮化物; 力学性能; 耐腐蚀性能

中图分类号: TF124

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)04-0137-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.04.019

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effects of solution treatment on the microstructures and properties of high nitrogen nickel-free stainless steel prepared by MIM

Zou Liming¹, Liu Ruiyang², Cai Ying³, Ni Donghui⁴

(1. School of Intelligent Manufacturing, Guangzhou Vocation College of Technology and Business, Guangzhou 511442, Guangdong, China; 2. Ansteel Real Estate Construction Group Co., Ltd., Anshan 114000, Liaoning, China; 3. Guangzhou Goldensouth Magnetic Materials Co., Ltd., Guangzhou 511328, Guangdong, China; 4. School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, Guangdong, China)

Abstract: In this study, subsequent solution heat treatment was carried out in order to improve the properties of high nitrogen nickel-free austenitic (HNNFA) stainless steel prepared by MIM. The effects of solution temperature and duration on the microstructures and mechanical properties of HNNFA stainless steel were systematically studied. In addition, the corrosion resistances of stainless steel specimens before and after solution treatment were compared. The results show that Cr_2N precipitates in the austenitic matrix after sintering, thus affecting the mechanical and corrosion resistance of the HNNFA stainless steel. The secondary phase of Cr_2N disappears after solution heat treatment and the microstructure is composed of pure austenite. When the solution temperature is $1\ 150\ ^\circ\text{C}$ and the holding time is $10\ \text{min}$, the HNNFA stainless steel has the best mechanical properties. Its tensile strength reaches $889\ \text{MPa}$ and

收稿日期: 2023-12-08

基金项目: 广州市教育局羊城学者科研专项 (202235379); 广东省教育厅特色创新科研专项 (2021KTSCX273); 广州市基础与应用基础研究专项 (202201011608); 广州市增城区创新领军团队专项 (202102004)。

作者简介: 邹黎明, 1980 年出生, 男, 湖南岳阳人, 博士, 副教授, 长期从事金属材料加工技术的研究开发工作, E-mail: leon.zou@163.com。

elongation reaches 16.8%. Compared with the specimens before solid solution treatment, the corrosion rating of HNNFA stainless steel after solution treatment is increased from 0 to 10, and the corrosion resistance is greatly improved.

Key words: high nitrogen nickel-free stainless steel, metal injection molding, solution treatment, nitride, mechanical properties, corrosion resistance

0 引言

不锈钢种类主要包括铁素体不锈钢、奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢和双相不锈钢,其中,奥氏体不锈钢工艺性能好、无磁性、耐蚀性以及耐热性优良,从而得到广泛应用^[1-2]。Ni 为传统稳定形成奥氏体元素,但缺点是价格昂贵,且 Ni 超标还会对人体产生危害,限制了不锈钢在生物医用等领域的应用^[3-4]。N 和 Mn 与 Ni 类似,均为奥氏体稳定元素,其中 N 比 Mn 元素稳定奥氏体能力更强,且可扩大奥氏体相区,成本更低^[5-6]。因此,以 N 代替 Ni 和 Mn 的奥氏体不锈钢成为该领域的研究热点。

充氮高压熔炼和粉末冶金是制备高氮无镍不锈钢的两类主要方法,其目的是增加氮元素在不锈钢中的溶解度。充氮高压熔炼法存在技术难度大、设备复杂且昂贵、氮元素分布不均匀、安全性缺乏保障等问题。而采用粉末冶金技术,不锈钢粉末在低压下就可以渗入较多的氮原子,更为经济有效^[7]。金属注射成型技术(MIM)是将塑料注射成型应用于传统粉末冶金的一种成形技术,将其应用于高氮无镍不锈钢制备可以解决氮气加压设备昂贵、常规粉末冶金模压方法压制困难等问题^[8-11]。国内外一些企业和高校也开展了相关研究,如 Rawers 等人^[12]制备了氮含量 0.8%~1.0% 金属注射成形无镍奥氏体不锈钢, Turan 等^[13]研发了氮含量介于 0.5%~0.6% 的注射成形高氮无镍不锈钢,但关于后续热处理、腐蚀性能评价方面的报道较少。笔者所在项目组前期采用德国巴斯夫的 PANACEA 无镍不锈钢喂料,通过正交试验法研究了烧结温度、保温时间和渗氮压力等参数对烧结样品组织和性能的影响,采用 MIM 技术制备出氮含量为 0.76% 的高氮无镍奥氏体不锈钢^[14],但延伸率和耐腐蚀性能还需提高。为提高高氮无镍奥氏体不锈钢的性能,进一步研究了后续固溶热处理对烧结不锈钢组织和性能的影响。

1 试验材料与方法

试验以自制渗氮烧结后的 MIM 高氮无镍不锈钢为样品,烧结温度为 1 200 ℃,烧结时间为 6 h,渗

氮压力为 1.1×10^4 Pa, 不锈钢烧结成品密度较高 (7.52 g/cm^3), 氮含量达到 0.76%^[15]。表 1 为烧结高氮无镍不锈钢的化学成分。

表 1 高氮无镍不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical composition of the sintered stainless steel %

C	N	Cr	Mo	Mn	其它	Fe
0.02	0.76	17.5	3.5	12	0.1	余量

将渗氮烧结后的样品装入石英玻璃管后进行封管处理,并在玻璃管中充入高纯氮气。在管式炉中加热进行固溶处理,为了确定最佳固溶热处理工艺,设置不同的加热温度和保温时间。保温后将取出石英玻璃管在冷水中敲碎,并快速淬火。

采用金相显微镜 (DMI3000 M, 德国莱卡公司) 观察样品的微观组织, X 射线衍射仪 (Smartlab 9 kW, 日本理学公司) 分析固溶处理前后样品的物相, 扫描电镜 (JXA-8 100, 日本电子公司) 分析固溶处理前后样品的微观组织, 场发射透射电镜 (JEM-2 100 F, 日本电子公司) 对烧结样品微观组织及析出物进行分析, 万能材料试验机 (Instron8801, 美国 Instron 公司) 测量样品的室温力学性能。将固溶处理前后的样品在中性盐雾试验箱中进行 96 h 盐雾试验, 测量腐蚀面积大小, 采用公式 (1) 对样品耐蚀情况进行评级, 评价固溶处理对高氮不锈钢耐腐蚀性的影响。

$$R_p = 3 \times (2 - \lg A) \quad (1)$$

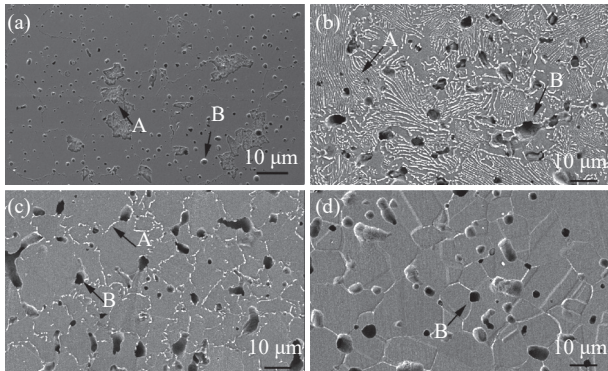
式中, R_p 为最接近计算结果的整数; A 为基体金属腐蚀部分占总面积百分比 (%)。

2 结果与讨论

2.1 固溶处理温度对不锈钢微观组织的影响

图 1 为不同固溶温度下保温 10 min 后样品的微观组织形貌。从图 1(a) 可见, 烧结样品在奥氏体基体中析出第二相, 经查阅其他文献和后续 TEM 分析可以判断为 Cr_2N 相。这是因为高氮无镍不锈钢渗氮烧结后在随炉冷却过程中会发生相变, 在基体中析出 Cr_2N 等相^[16]。图 1(b)~(d) 为不同温度固

溶处理后样品的微观组织, 可以看出, 随着固溶温度的增加, Cr_2N 析出相逐渐减少。当固溶温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 (图 1(b)), Cr_2N 主要存在于晶内; 当固溶温度增加到 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 (图 1(c)), Cr_2N 主要在晶界析出; 当固溶温度继续提高到 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 (图 1(d)), 不锈钢为典型的奥氏体组织, 内部出现孪晶结构, Cr_2N 析出相已基本消失。



(a) 烧结未固溶处理; (b) 固溶温度为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$; (c) 固溶温度为 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$; (d) 固溶温度为 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ (A: 析出相; B: 孔隙)

图 1 样品微观组织形貌

Fig. 1 Microstructures of the sintered sample

2.2 第二相析出物的表征

为进一步确定不锈钢渗氮烧结后基体中析出物为 Cr_2N , 对烧结试样进行了 SEM 面扫描和 TEM 分析。图 2 为渗氮烧结样品的 EDS 面扫描及元素分布, 对比奥氏体基体和沿基体晶界析出的第二相 (图 2(a)), 可以发现, Fe 元素主要分布在奥氏体基体

中, 而 Cr 元素在第二相中含量较高, 由于 N 元素为轻元素, 且含量较低, 其信号强度低, N 元素分布无法清晰成像。

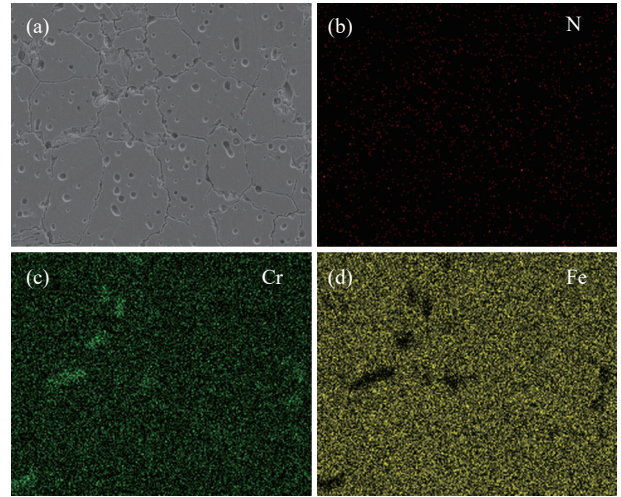


图 2 烧结样品 EDS 面扫描及元素分布

Fig. 2 SEM surface scanning elemental analysis of the sintered sample

图 3 为析出相的 TEM 分析。将图 3(a) 方框处区域放大, 在该区域可以观察到明显的锯齿状位错线 (图 3(b))。对该区域进行面扫描分析, 如图 3(e) 所示, 该区域为贫铁富锰、铬相。对该相区域 (如图 3(c)) 进行电子衍射标定, 其为 HCP 密排六方晶格 (图 3(d)), 可确定该析出相为 Cr_2N 。目前研究发现 Cr_2N 析出相具体形貌为透镜状或近圆形的晶间析出物^[17]。试验中 Cr_2N 析出物主要是沿晶界析出的片状。

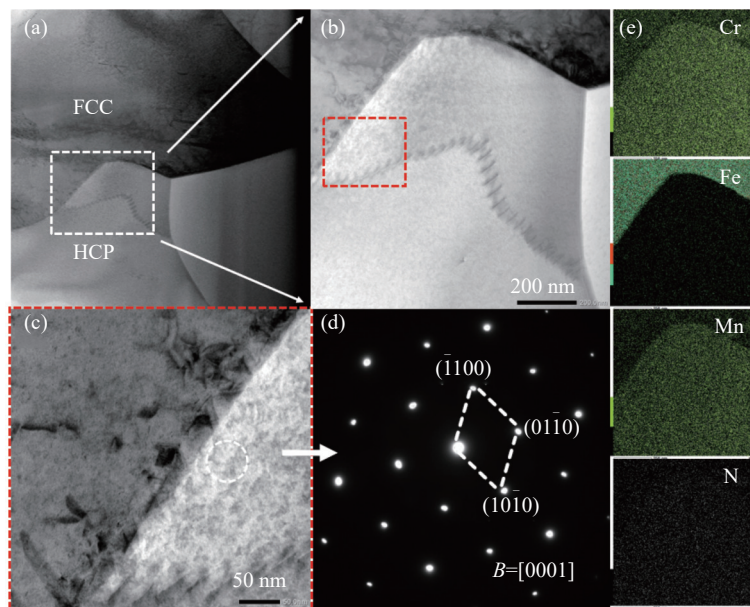


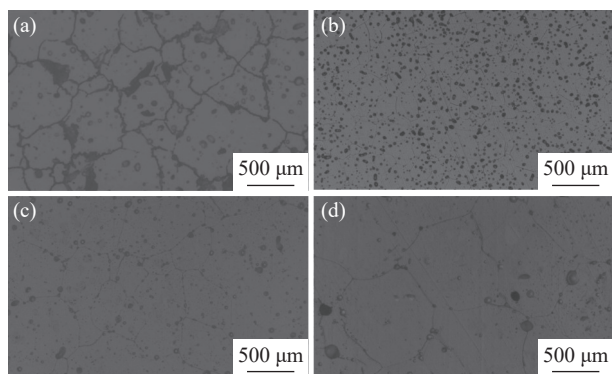
图 3 烧结试样 Cr_2N 析出 TEM 照片

Fig. 3 TEM analysis of Cr_2N precipitation in the sintered sample

2.3 固溶处理时间对不锈钢微观组织和性能的影响

将试样加热至 1 150 ℃ 后,分别保温 10、50、90 min。图 4 为不同保温时间下样品的显微组织。图 4(a) 为烧结后未固溶处理样品,可以看到奥氏体基体组织析出黑色的 Cr_2N 相。从图 4(b)~(d) 可知,经过 1 150 ℃ 固溶处理后,随保温时间的增加,奥氏体基体中的析出物 Cr_2N 基本消失,且奥氏体晶粒呈逐渐长大趋势。

表 2 为 1 150 ℃ 时不同固溶保温时间下试样的力学性能。由表 2 可知,烧结样品经固溶处理后,延伸率相比于固溶处理前明显提高。渗氮烧结后氮化物在晶界的析出会恶化材料的塑性和耐腐蚀性能^[18],加热到 1 150 ℃ 固溶处理后,氮化物基本消失,塑性得到提高。随固溶保温时间的增加,样品的强度和延伸率逐渐减小。这是由固溶保温时间延长,样品晶粒尺寸逐渐增大所致。当固溶保温时间为 10 min 时,样品的强度和延伸率达到最大值。



(a) 未进行固溶处理; (b) 固溶处理 10 min; (c) 固溶处理 50 min; (d) 固溶处理 90 min

图 4 1 150 ℃ 不同固溶时间处理样品的显微组织形貌

Fig. 4 Microstructures of samples with different annealing times at 1 150 ℃

表 2 不同固溶时间下样品的力学性能

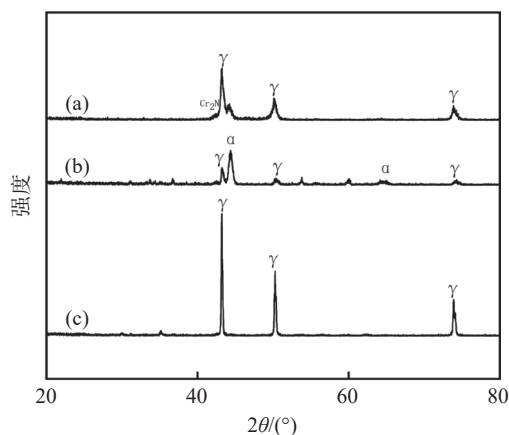
Table 2 Mechanical properties of samples with different annealing times at 1 150 ℃

固溶时间/min	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
0	665	819	2.6
10	648	889	16.8
50	614	832	10.5
90	602	682	8.5

图 5 为烧结样品固溶处理前后 XRD 分析。为了明晰在渗氮烧结过程中,样品外表面和内部物相

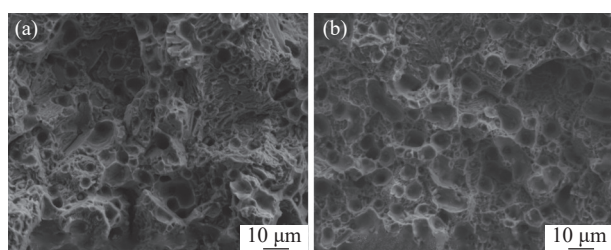
差异,分别对烧结样品表面和内部进行了分析。由图 5 可知,烧结样品表面相组成为奥氏体 (γ) 和微量 Cr_2N 析出相 (图 5(a)),在烧结样品内部相组成为奥氏体 (γ) 和铁素体 (α) (图 5(b)),且奥氏体相峰强度较低,含量少。在 1 150 ℃ 固溶保温处理 10 min 后,样品基本为奥氏体 (γ)。这是因为在渗氮烧结过程中, MIM 样品脱脂后存在较多毛细孔隙,氮气由表面向内部不断渗入,由于铁和镍无限固溶,在样品表面大部分 N 原子固溶于 Fe 原子内形成奥氏体组织,少量的 N 原子与 Cr 原子形成 Cr_2N 。但通过毛细孔隙渗入内部的 N 原子相比表面较少,因此,内部 N 原子固溶形成的奥氏体组织相比表面少,保留较多铁素体组织。在加热到 1 150 ℃ 固溶处理后, Cr_2N 相消失, N 原子和 Cr 原子重新固溶到奥氏体组织中。

图 6 为拉伸样品的断口形貌。由图 6(b) 可知,固溶处理后样品断口基本为韧窝,韧窝尺寸相比烧结样品更大。烧结样品中还存在少量的解理面 (图 6(a)),是氮化物的断裂形貌。研究发现氮化物在晶界的析出会降低高氮奥氏体不锈钢的塑性^[19-20]。这与表 2 中固溶处理后样品塑性比固溶处理前更优相一致。此外,在固溶处理样品的断口上观察到颗粒物的出现 (图 6(b)),经 EDS 能谱分析,这些颗粒物富含 Mn 和 O, Mn 元素含量为 42%, O 元素含量为 36%,剩余为其他元素。这是因为在固溶处理过程中,样品中的 O 元素易和 Mn 元素形成锰的氧化物,这些氧化物的存在也会影响材料的强度和塑性。



(a) 烧结样品外表面; (b) 烧结样品内部; (c) 固溶处理样品

图 5 1 150 ℃×10 min 固溶处理样品的 XRD 物相分析
Fig. 5 XRD patterns of samples after solution treatment at 1 150 ℃×10 min



(a) 烧结样品; (b) 1 150 °C×10 min 固溶处理后样品

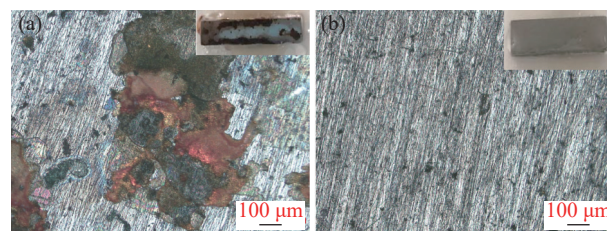
图6 拉伸断口形貌

Fig. 6 SEM morphology of the fracture surface

2.4 固溶处理对不锈钢耐腐蚀性能的影响

经过 96 h 中性盐雾试验后, 根据样品表面锈迹分布面积, 采用公式 (1) 计算固溶处理前后样品的腐蚀评级。图 7 为固溶前后样品表面锈迹分布及微观形貌。可以看到固溶处理前烧结样品表面基本遍布锈迹, 腐蚀评级为 0 级。而 1 150 °C 固溶处理 10 min 后, 样品表面基本无锈迹, 在保温时间为 10、30 min 和 90 min 时腐蚀评级均为 10 级。可见, 烧结样品经固溶处理后, 耐腐蚀性明显强于未固溶处理。由于 Fe 元素 (1.83) 比 Mn 元素的电负性 (1.51) 大, 因此在盐雾试验中, 样品中的富锰区域更容易失去电子形成阳极区, 从而加快表面腐蚀。根据前文的 TEM 分析结果, Cr_2N 区域为贫铁富铬、锰相, 周围区域相对贫铬, 不易形成有效的钝化保护层, 从而易被阳极腐蚀。因此, Cr_2N 析出相数量越多, 富锰区域越多, 表面腐蚀越快。而固溶处理后, Cr_2N 第二相消失, 钝化膜的形成能力和稳定性得到加强。此外, 在高氮不锈钢中 Mo 含量达到 3% 时^[21-22], 也

有助于提高其耐腐蚀性能。



(a) 未固溶处理; (b) 1 150 °C 固溶处理 10 min 后

图7 盐雾试验后试样表面微观形貌

Fig. 7 Surface microscopic morphology of samples after salt spray tests

3 结论

1) MIM 制备的高氮无镍不锈钢渗氮烧结后, 基体组织为奥氏体, 析出相为 Cr_2N 。

2) 随着固溶温度的增加, Cr_2N 析出相逐渐减少。当固溶温度为 1 150 °C, 保温时间为 10 min 时, 不锈钢晶间析出物 Cr_2N 基本消失, 形成全奥氏体组织, 其抗拉强度达到 889 MPa, 延伸率达到 16.8%, 力学性能最优。

3) 烧结后析出的 Cr_2N 第二相影响了高氮无镍不锈钢的耐腐蚀性能, 经固溶处理后, 第二相基本消失, 钝化膜的形成能力和稳定性得到加强, 耐腐蚀性能得到提高。96 h 盐雾试验后, 腐蚀评级由 0 级提高到 10 级。

4) 下一步拟进行成分微调, 并雾化制备无镍不锈钢粉末和喂料, 降低原材料成本, 提高材料性能, 使其在生物医疗等领域得到广泛应用。

参考文献

- [1] Ji Wenhua. Classification and selection of stainless steel[J]. Scientific and Technological Information, 2012(4): 455. (季文华. 不锈钢的分类与选择[J]. 科技信息, 2012(4): 455.)
- [2] Hull F C. Delta ferrite and martensite formation in stainless steels[J]. Welding Journal, 1973, 52(5): 193.
- [3] Ren Y, Ke Y, Zhang B. In vitro study of platelet adhesion on medical nickel-free stainless steel surface[J]. Materials Letters, 2005, 59(14-15): 1785-1789.
- [4] Uggowitzer P J, Magdowski R, Speidel M O, *et al.* Nickel free high nitrogen austenitic steels[J]. ISIJ International, 2007, 36: 901-908.
- [5] Rashev T V, Eliseev A V, Zhekova L T, *et al.* High-nitrogen steel[J]. Steel in Translation, 2019, 49(7): 433-439.
- [6] Yuan Zhizhong, Dai Qixun, Cheng Xiaonong, *et al.* The role of nitrogen in austenitic stainless steels[J]. Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition), 2002(3): 72-75. (袁志钟, 戴起勋, 程晓农, 等. 氮在奥氏体不锈钢中的作用[J]. 江苏大学学报(自然科学版), 2002(3): 72-75.)
- [7] Simmons J W. Overview: High-nitrogen alloying of stainless steels[J]. Materials Science and Engineering A, 1996, 207(2): 159-169.
- [8] Hu Ling. Preparation, microstructure and properties of high-nitrogen nickel-free austenitic stainless steel prepared by powder metallurgy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.

- (胡玲. 粉末冶金高氮无镍奥氏体不锈钢的制备、组织和性能 [D]. 广州: 华南理工大学, 2020.)
- [9] Jia Chengchang, Kuang Chunjiang. The development history of powder metallurgy high nitrogen stainless steel[J]. Metal World, 2015(1): 23–27.
(贾成厂, 况春江. 粉末冶金高氮不锈钢的发展历程 [J]. 金属世界, 2015(1): 23–27.)
- [10] Cui Dawei, Jiang Junsheng, Cao Guangming, *et al.* Preparation of high nitrogen and nickel-free austenitic stainless steel by powder injection molding[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008(2): 151–154.
- [11] Huang Chengcheng. Fabrication, microstructure and properties of injection molding high-N Ni-free austenitic stainless steel[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2021.
(黄成成. 金属注射成型高氮无镍奥氏体不锈钢制备与组织性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2021.)
- [12] Rawers J. Injection moulding of nitrogen enhanced stainless steel[J]. Metal Powder Report, 1997, 52(3): 37–41.
- [13] Turan Y N, Koursaris A. Nitrogen-alloyed austenitic stainless steels and their properties[J]. Journal of the South African Institute of Mining & Metallurgy, 1993, 93(4): 97–104.
- [14] Liu Ruiyang, Zou Liming, Wang Libiao, *et al.* Sintering optimization of high-nitrogen nickel-free austenitic stainless steel prepared by metal injection molding[J]. Engineering and Technological Research, 2023, 8(4): 1–4.
(刘瑞洋, 邹黎明, 王力彪, 等. 金属注射成形制备高氮无镍奥氏体不锈钢的烧结优化 [J]. 工程技术研究, 2023, 8(4): 1–4.)
- [15] Liu Ruiyang. Dynamic injection molding of high nitrogen nickel free austenitic stainless steel[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2021.
(刘瑞洋. 高氮无镍奥氏体不锈钢的动态注射成形技术研究 [D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.)
- [16] Li Jingyuan, Liu Huinan, Huang Peiwu. Effects of pre-precipitation of Cr₂N on microstructures and properties of high nitrogen stainless steel[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(5): 1189–1195.
- [17] Lee T H, Kim S J, Jung Y C, *et al.* Crystallographic details of precipitates in Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(N) superaustenitic stainless steels aged at 900 °C[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2000, 31A: 1713–1723.
- [18] Wei W, Wei Y, Ke Y, *et al.* Temperature dependence of tensile behaviors of nitrogen-alloyed austenitic stainless steels[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2010, 19(8): 1214–1219.
- [19] Bannykh I O, Sevost'yanov M A, Prutskov M E. Effect of heat treatment on the mechanical properties and the structure of a high-nitrogen austenitic 02Kh20AG10N4MFB steel[J]. Russian Metallurgy (Metally), 2016(7): 613–618.
- [20] Kartik B, Veerababu R, Sundararaman M, *et al.* Effect of high temperature ageing on microstructure and mechanical properties of a nickel-free high nitrogen austenitic stainless steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2015, 642: 288–296.
- [21] Wu X Q, Xu S, Huang J B, *et al.* Uniform corrosion and intergranular corrosion behavior of nickel-free and manganese alloyed high nitrogen stainless steels[J]. Materials & Corrosion, 2015, 59(8): 676–684.
- [22] Talha M, Behera C K, Sinha O P. A review on nickel-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering, 2013, 33(7): 3563–3575.

编辑 张维娜