DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2019.05.003

氮气氛下的区域熔炼对304不锈钢显微组织的影响

李省霖,金青林,曹　荣,古航贞
(昆明理工大学 材料科学与工程学院,云南 昆明 650093)

摘　要:用区域熔炼法制备含氮304奥氏体不锈钢。研究了氮气压力对显微组织以及奥氏体和铁素体取向关系的影响。结果表明,随着氮气压力的增加,氮含量增加,奥氏体的体积分数逐渐增加,铁素体逐渐减少。高的氮气压力会促进包晶转变进程,使更多的铁素体转变为奥氏体;随着氮气压的增加,铁素体与热流方向一致性也会变差。此外,随着氮气压的增加,铁素体与奥氏体的取向关系不仅会保持原有的K-S关系,也会出现N-W关系。

关键词:304不锈钢;氮气压力;显微组织;取向关系

中图分类号:TG142; TG133　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1000-8365(2019)05-0441-04

Effect of Zone Melting on Microstructure of 304 Stainless Steele under Nitrogen Atmosphere

LI Shenglin, JIN Qinglin, CAO Rong, GU Hangzhen
(College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Nitrogen containing 304 austenitic stainless steel was prepared by zone melting method. The effect of nitrogen pressure on microstructure and orientation of austenite and ferrite was investigated. The results show that with the increase of nitrogen pressure and the content of nitrogen, the volume fraction of austenite increased and ferrite decreased. The increase of nitrogen pressure will promote the peritectic transformation process and make more ferrite transform into austenite. With the increase of nitrogen pressure, the consistency of ferrite and heat flow direction will become worse. In addition, with the increase of nitrogen pressure, the orientation relationship between ferrite and austenite will not only maintain the original K-S relationship, but also the N-W relationship.

Key words: 304 stainless steel; nitrogen pressure; microstructure; orientation relation

工程材料的广泛应用使得对不锈钢的要求越来越高,不仅需要有高的耐腐蚀性能,还要兼顾良好的抗拉强度和优异的抗磨损性能。而近年来的气体合金化研究表明,在不锈钢中加入氮气对其力学性能和腐蚀性能均有积极的影响[1],目前有几种商用的300系列不锈钢氮合金化,不仅提高了抗拉强度,还改善了其磨损性能。除此之外,从原子角度出发,不锈钢中加氮可促使原子有序排列,并能降低堆垛层错能[2]。

目前制备含氮不锈钢主要是通过固相渗氮[3]和液相渗氮这两种方式[4,5],固相渗氮可获得较高氮含量,液相渗氮可实现大规模的工业生产。虽然这两种渗氮方式均能不同程度的改善了不锈钢性能,但是仍然存在铸锭中氮含量分布不均、易出现氮偏析[6]、气孔[7]等铸造缺陷的问题。为了消除氮偏析和气孔对不锈钢的不利影响,从而获得均匀连续的含氮不锈钢,本文采用区域熔炼法在不同氮气压力下定向凝固制备含氮304不锈钢,并研究了氮含量对显微组织以及铁素体和奥氏体取向关系的影响规律,为实现不锈钢连续稳定的均匀化生产提供一种可能。

1　试验材料与方法

采用AISI304不锈钢为原材料,化学成分w(%)为:0.07 C,1.00 Mn,18.00 Cr,8.00 Ni,1.00 Si,0.03 P,Fe余量。合金的熔炼采用区域熔炼炉,具体的实验过程如图1。首先将直径8 mm,长度250 mm的304不锈钢棒状试样穿过感应线圈装夹在区域熔炼炉中,抽真空至10^{-2} Pa后往炉内充入不同压力的氮气(0,0.2, 0.4和0.6 MPa);随后打开感应线圈加热,使试样在感应线圈内熔化,熔区的长度为10~20 mm;启动牵引装置,以330 μm/s的速度带动试样竖直向上

收稿日期:2019-01-04
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51464026)
作者简介:李省霖(1993-),山东烟台人,硕士生.研究方向:多孔材料.电话:13108854970,
E-mail:455747252@qq.com

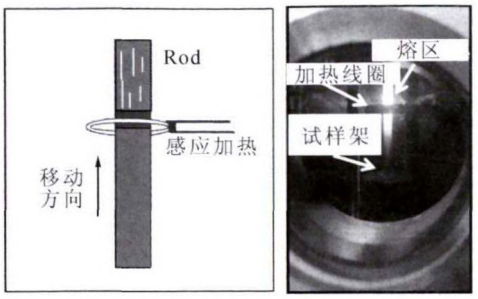


图 1 区域熔炼示意图(左)和实际设备图(右)
Fig.1 Principle of zone melting method (left) and a real photo of melt zone (right)

移动,保证感应线圈内的试样处于熔化状态,而离开感应线圈加热范围的金属液会快速凝固;熔炼结束后,关闭感应电源。

对制备的试样的横截面以及纵截面进行线切割,用 400、800、1000 和 2000 级碳化硅砂纸抛光。然后用 10%草酸试剂对样品进行电解刻蚀,刻蚀电压和刻蚀时间分别为 20 V 和 30 s。在金相显微镜下观察显微组织。利用 NANO-NOVA 450 场发射扫描电镜及其 EBSD 附件对试样进行相分布检测。

2 试验结果及讨论

2.1 氮气压力对气孔形貌的影响

图 2 为气孔形貌随气体压力的变化情况。可以看出随着氮气压力的升高,气孔直径会有明显变小的趋势,表明氮气压力对气孔形貌有较大的影响。这主要是因为氮气分压会影响气泡形核驱动力,氮气分压的增大,起泡性和驱动力增大,气泡的形核率增加。然而,在一定的氮气压力和熔点温度下,固/液界面处的氮含量是恒定的,气泡形核率的增大会促使扩散至每一个气孔的氮含量减少,进而使气孔的体积减小,从而导致平均气孔直径减小。

2.2 氮气压力对显微组织的影响

图 3 为铁素体和奥氏体形貌随氮气压的变化情况,图(a)(b)(c)(d)为横截面的铁素体和奥氏体的形貌,图(e)(f)(g)(h)为热流方向的铁素体和奥氏体的形貌。其中亮色的基体组织为奥氏体组织,黑色的组织为铁素体组织。从横截面可以看出,随着气压的增大,铁素体的体积分数会明显减少,分布密度降低。而奥氏体的体积分数明显增多。从热流方向可以看出不仅铁素体与奥氏体的含量会发生变化,而且随着气压的增大,铁素体沿着热流方向的方向性也会变差,平行于热流方向的铁素体含量减少。

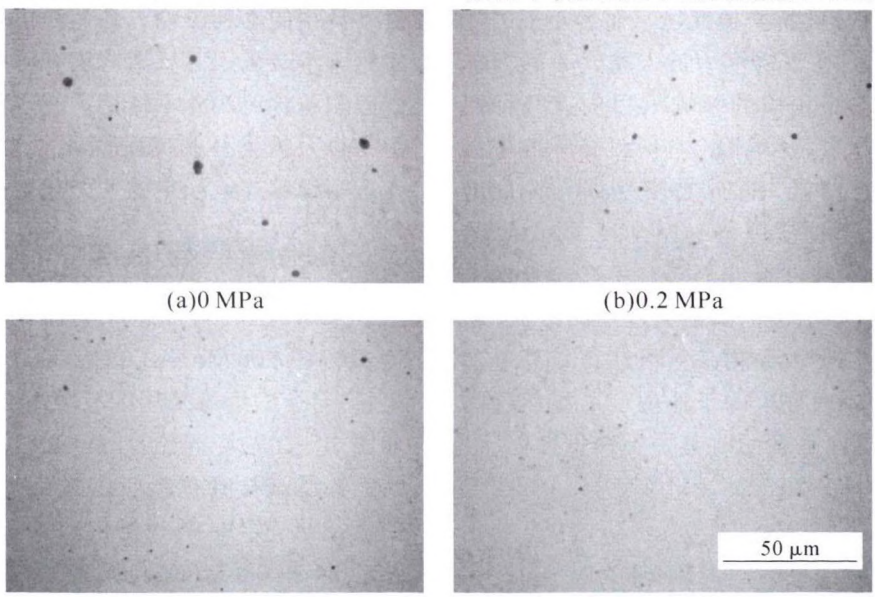
304 不锈钢是一种典型的多组分合金,其显微组织的位置和形态与凝固模式有很大的联系。而凝固模式通常使用 Hammar 和 Svensson 提出的公式[8]进行预测:

$$Ni_{eq}=pctNi+0.31pctMn+22pctC+14.2pctN+pctCu$$

$$Cr_{eq}=pctCr+1.37pctMo+1.5pctSi+2pctNb+3pctTi$$

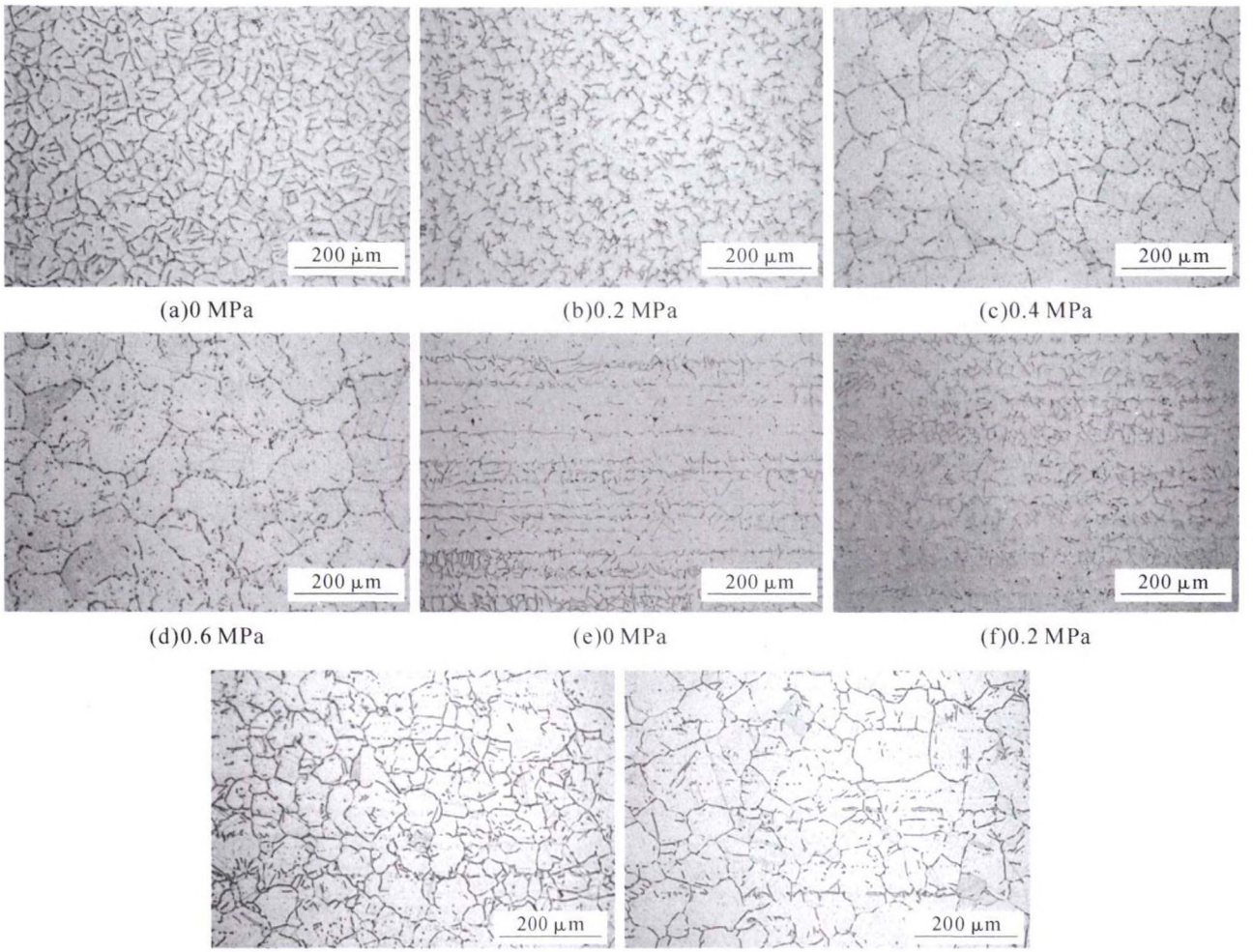
对于 304 合金,$1.48<Cr_{eq}/Ni_{eq}<1.95$,判断其凝固模式为 FA 模式。即首先在液相中析出铁素体,随着温度的降低,初生铁素体会与液体发生包晶反应生成奥氏体 $L+\delta\rightarrow\gamma$,剩余的铁素体发生固相转变生成奥氏体,未转变的铁素体最终会残留在试样中。不难发现,铁素体形态是由固态相变过程决定的,而固态相变的程度取决于合金中的氮含量,氮含量的增加会促进奥氏体的生成。

实验开始,通入氮气,氮气分子以原子形式溶入液相中,液相处于氮的过饱和状态(图 4a)。随着温



(a)0 MPa (b)0.2 MPa (c)0.4 MPa (d)0.6 MPa

图 2 氮气压力对气孔形貌的影响
Fig.2 Effect of nitrogen pressure on pore morphology



(a)0 MPa　(b)0.2 MPa　(c)0.4 MPa

(d)0.6 MPa　(e)0 MPa　(f)0.2 MPa

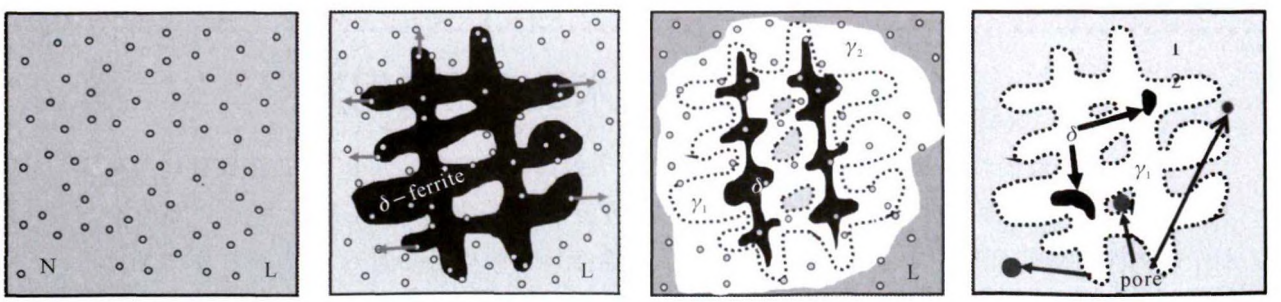
(g)0.4 MPa　(h)0.6 MPa

图 3 氮气压力对显微组织的影响

Fig.3 Influence of nitrogen pressure on microstructure

度的降低，液相中首先析出铁素体(FA 凝固模式决定)，由于液相与铁素体巨大的溶解度差，造成铁素体前沿氮的富集(图 4b)。随着温度继续降低，铁素体和液相发生包晶反应，分别转变为奥氏体(γ_1 和 γ_2)(图 4c)。在低的氮气压力下(0.1 MPa)，氮含量较低。由于热流方向是优先转变方向，沿热流方向的铁素体会更加容易转变为奥氏体。随着凝固过程的进行，温度降低，部分铁素体来不及转变为奥氏体就会以残余铁素体的形式留在试样内。在高的氮气压力下(0.6 MPa)，熔体中氮含量增加，包晶反应完全。在铁素体沿热流方向不断转变为奥氏体的同时，液相也不断地转变为奥氏体，最终使得奥氏体体积分数增大，铁素体枝晶散乱。

图 5 为真空下熔炼合金中的铁素体和奥氏体基体的(100)、(110)、(111)极图。由箭头指示方向可知奥氏体跟铁素体的取相关系是 K-S 关系：{111}γ//{110}δ 和 <111>γ//<110>δ。图 6 为 0.6 MPa 下的铁素体和奥氏体基体的(100)、(110)、(111)极图。由箭



(a)1/2N_2→N　(b)L→δ　(c)L→γ,δ→γ　(d)γ+δ+pore

图 4 304 不锈钢凝固过程示意图

Fig.4 Schematic diagram of solidification process of 304 stainless steel

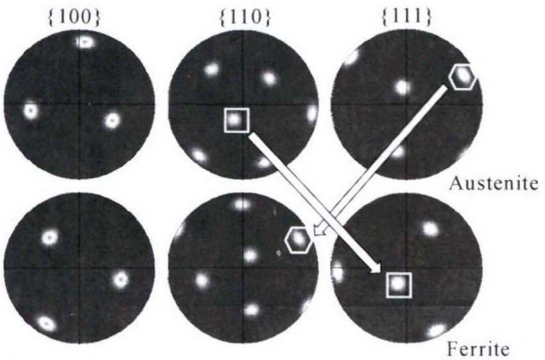


图 5 真空熔炼的 304 不锈钢中的铁素体和奥氏体(100)、(110)和(111)极图

Fig.5 The (100), (110), and (111) pole figures of the ferrite with zone melting in vacuum

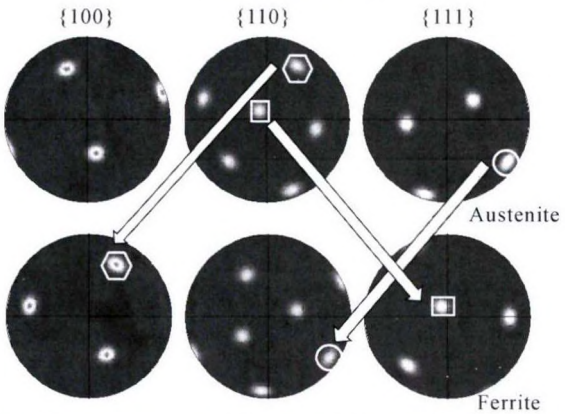


图 6 氮气压力 0.6 MPa 下 304 不锈钢中铁素体和奥氏体(100)、(110)和(111)极图

Fig.6 The (100), (110), and (111) pole figures of the ferrite and austenite with zone melting in nitrogen pressure of 0.6 MPa

头指示方向可知奥氏体跟铁素体的取向关系不仅存在 K-S 关系：$\{111\}\gamma//\{110\}\delta$ 和 $<111>\gamma//<110>\delta$，还存在 N-W 关系：$\{111\}\gamma//\{110\}\delta$ 和 $<110>\gamma//<001>\delta$。这是因为相变首先由 fcc- bcc 界面开始，随后沿平界面进行传播。在真空条件(氮气压力 0 MPa)下熔炼时，相变在界面传播的过程中会逐渐形成小凸起，使原来的平界面变为不规则形状，从而导致传播速度不同，使得铁素体和奥氏体之间出现 K-S 取向关系。在 0.6 MPa 的氮气压下熔炼时，随氮气压力的增加，氮含量增加，铁素体向奥氏体转变过程加剧，从而产生更多的 fcc- bcc 界面。在凝固时间一定的情况下，一部分平界面会形成凸起变为不规则形状，另一部分还未来的及形成凸起，仍然保持平界面的形态，最终导致铁素体和奥氏体之间既有 K-S 关系也有 N-W 关系。

3 结论

(1)区域熔炼法制备了含氮 304 奥氏体不锈钢。随着制备过程中氮气压力的增加，气孔直径减小。

(2)随氢气压力的增加，奥氏体组织的体积分数逐渐增加，铁素体逐渐减小。铁素体与热流方向一致性也会变差。

(3)随着氮气压力的增加，铁素体与奥氏体的取向关系不仅会保持原有的 K-S 关系，也会出现 N-W 关系。

参考文献：

[1] Rawers J C, Dunning J S, Asai G, et al. Characterization of stainless steels melted under high nitrogen pressure [J]. Metallurgical Transactions A, 1992, 23(7):2061-2068.

[2] Sun G, Zhang Y, Sun S, et al. Plastic flow behavior and its relationship to tensile mechanical properties of high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel[J]. Materials Science and Engineering: A, 2016,662(1):432-442.

[3] Cisneros M M, Valdés E, Vázquez D, et al. Development of austenitic nanostructures in high-nitrogen steel powders processed by mechanical alloying[J]. Metallurgical & Materials Transactions A, 2002, 33(7):2139-2144.

[4] 董廷亮，李光强. 高氮钢的制造工艺[J]. 冶金信息导刊，2007(2): 14-17.

[5] 姜周华，李花兵，董艳伍，等. 电渣重熔高氮钢技术的进展[J]. 钢铁研究学报，2006，18(10):1-6.

[6] 王书桓，吴彦辉，赵定国. 凝固压力对高氮钢中氮宏观偏析的影响[J]. 铸造技术，2013，34(7): 848-850.

[7] Ridolfi M R, Tassa O. Formation of nitrogen bubbles during the solidification of 16%~18% Cr high nitrogen austenitic stainless steels [J]. Intermetallics, 2003, 11(11-12): 1335-1338.

[8] Hammar Ö, Svensson U, Solidification and Casting of Metals[M]. London: The Metal Society, 1979.

《铸件均衡凝固技术及应用实例》

《铸件均衡凝固技术及应用实例》由西安理工大学魏兵教授编著。共 8 章：1、铸铁件均衡凝固与有限补缩；2、铸铁件冒口补缩设计及应用；3、压边浇冒口系统；4、浇注系统大孔出流理论与设计；5、铸件均衡凝固工艺；6、铸钢、白口铸铁、铝、铜合金铸件的均衡凝固工艺；7、浇注系统当冒口补缩设计方法；8、铸件填充与补缩工艺定量设计实例。全书 320 页，特快专递邮购价 226 元。

邮购咨询：李巧凤 029-83222071，技术咨询：13609155628