



快速凝固含钛奥氏体不锈钢的内氮化行为

李月珠

Dr. Lars Arnberg*

(冶金部钢铁研究总院)

(瑞典金属研究所)

〔摘要〕 本文研究了熔液自旋含钛奥氏体不锈钢 316L 薄带的内氮化行为。试验证明, 900°C 为最佳氮化温度。细小的氮化物颗粒均匀弥散于基体, 阻碍着晶粒长大。通过扫描透射电镜鉴定, 颗粒为钛和铬的复杂氮化物。在热处理过程中, 颗粒内的大部分铬溶于基体, 沉淀相基本为氮化钛。内氮化可使显微硬度明显增加。

一、前言

氮化作为零部件的表面硬化技术, 已进行了相当广泛的研究。表面氮化的零部件不仅提高了耐磨性, 同时也改善了疲劳和耐蚀性^[1-4]。材料内部如含有诸如钛、铌、钒等强氮化物形成元素, 就可能发生内氮化, 从而产生氮化物的弥散强化作用, 提高材料的强度和延性, 特别是高温性能。关于奥氏体不锈钢的内氮化研究已有过报道^[5、6], 但目前还没有发现有关快速凝固奥氏体不锈钢的内氮化研究, 而快速凝固工艺恰是沉淀强化的有效途径。因为沉淀强化合金中, 强化效果随析出颗粒间距的减小而增加。这就是说, 要达到较高的强化效果, 必须使合金的显微结构具有细小晶粒和细小而均匀弥散的强化粒子。快速凝固显微结构正具有晶粒细小、合金元素分布非常均匀等特点。因此, 内氮化的快速凝固奥氏体不锈钢必将具有更为优异的力学性能。

本文介绍了快速凝固含钛 316L 不锈钢内氮化行为的研究, 包括氮化工艺的选择、显微结构特征、氮化物的形态以及显微硬度的

变化等。

二、材料和试验

本研究材料为 316L + 0.53%Ti(wt.) 和 316L + 0.97%Ti(wt.) 奥氏体不锈钢。经熔液自旋工艺制成快速凝固薄带, 带材厚度为 25—70 μm。有关带材的制造工艺、工艺参数及带材显微结构特征等可参阅文献^[7]。

氮化在管式炉内进行, 炉内气氛采用 Ar + 5%H₂ (在加热和冷却时使用) 和 N₂ + 5%H₂ (氮化时使用), 流量分别为 30 cm³/s 和 18 cm³/s。氮化温度为 800—1000°C, 氮化时间(t)根据菲克(Fick)扩散定律^[8]导出。

根据菲克第一扩散定律的一维扩散方程:

$$t = \frac{l^2 \cdot W_{Ti}}{2 D \cdot W_N^{sol}} \cdot \frac{14}{48} \quad (1)$$

式中 l 为 t 时间内氮的扩散距离, 本研究定为带材厚度即 $l \approx 4 \times 10^{-2}$ cm; D 为氮在材料内的扩散系数。据

$$D = D_0 \exp -Q/RT \quad (2)$$

*瑞典金属研究所粉末冶金室主任

查得 $D_0 = 2.7 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{s}$ 和 $Q \approx 2.3 \times 10^5 \text{J/mol}$ (分子) (即 $55 \times 10^3 \text{卡/克分子}$) [9]

算得 $D_N^{r-\text{Fe}} = 5.8 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s} (800^\circ\text{C})$

$$= 2.8 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s} (900^\circ\text{C})$$

$$= 1.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s} (1000^\circ\text{C})$$

(1)式中的 W_{Ti} 为合金的含钛量, 分别为 0.53 和 0.97; W_N^{sol} 为氮在合金中的溶解度, 据报道 [10], 在不锈钢中

$$\text{wt}\% \text{N} = \frac{1}{100} (\text{wt}\% \text{Cr} + \text{wt}\% \text{Mn})$$

(3)

算得本研究材料的 $\text{wt}\% \text{N} = \frac{1}{100} (17.35 +$

$1.19) = 0.185$; (1)式中的 14 和 48 分别为氮和钛的原子量。根据以上数据算出:

$$t_{800^\circ\text{C}} = 35 \text{min}$$

$$t_{900^\circ\text{C}} = 7.3 \text{min}$$

$$t_{1000^\circ\text{C}} = 2 \text{min}$$

又根据菲克第二扩散定律的“无规则行走”公式:

$$l^2 = 2Dt \quad (4)$$

算得 $t_{800^\circ\text{C}} = 25 \text{min}$

$$t_{900^\circ\text{C}} = 5 \text{min}$$

$$t_{1000^\circ\text{C}} = 1.5 \text{min}$$

试验采用两公式所得数值的平均值, 故 800°C 的氮化时间为 30 分钟, 900°C 为 7 分钟, 1000°C 为 2 分钟。

此外还进行了 1150°C 退火 1 小时的试验, 目的在于了解热处理过程中显微结构和性能的变化, 为最终采用粉末冶金热致密化工艺制造大尺寸工程材料提供数据。

本文对所有试样进行了金相、透射电镜 (TEM) 和扫描透射电镜 (STEM) 观测及显微硬度测量。

三、结果和讨论

氮化后的显微结构观测表明, 氮化物呈细小弥散状态均匀分布在基体上。图 1 所示为氮化试样的横断面组织。由图 1 可以看出, 氮化条件不同, 氮化物的形态不同。 800°C 氮化 30 分钟后 (图 1 a), 带材表面粗糙不平, 内部存在着直达表面的通道。这是因为在氮化过程中, 扩散到带材内部的氮原子有结合成氮气分子的趋势, 通常在晶界处形成孔洞, 这些孔洞随后聚集长大, 并沿晶界扩散, 直至扩散出带材表面。这说明带材内部存在着没有生成氮化物的过剩氮原子。造成过剩的原因主要是氮化时间过长。在 900°C 氮化 7 分钟和在 1000°C 氮化 2 分钟的试样

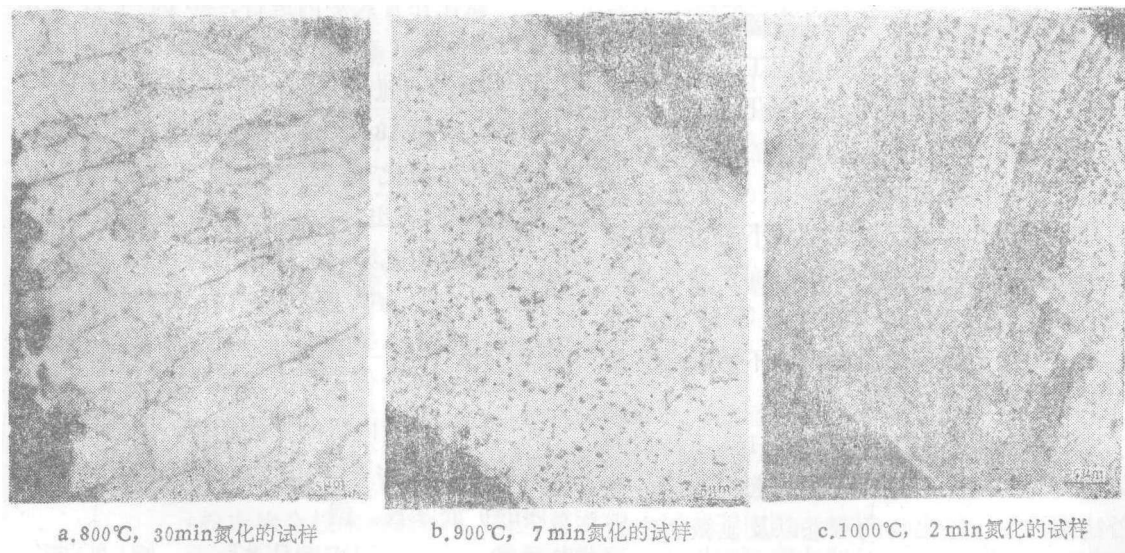


图1 氮化试样横断面的金相组织 $\times 2000$

(图1b、c), 氮化物颗粒细小, 分布均匀。说明其氮化条件较为适宜。

图2为试样的透射电镜照片, 可以清楚地看到氮化后的奥氏体晶粒及晶粒内部的晶胞、孪晶、位错和分布在晶粒边界以及晶胞边界上的氮化物颗粒。电镜观测结果归纳于表1。氮化前奥氏体晶粒尺寸为 $0.5-3\mu\text{m}$, 晶胞间距约 $0.2\mu\text{m}$ [1], 氮化并没有引起明显的改变。位于晶粒边界上的氮化物颗粒直

径约 $0.2\mu\text{m}$, 而位于晶胞边界上的颗粒只有 $0.02\mu\text{m}$, 因为晶粒边界的能量较高, 容易满足氮化物形核所需要的能量起伏, 所以氮化物在此优先形核和长大。测量较大颗粒的密度为 10^{17-19} 个/ m^3 , 小颗粒为 10^{20-21} 个/ m^3 。根据氮化物的颗粒尺寸和颗粒密度数据, 认为温度为 900°C 、时间为7分钟的氮化条件更为适宜。

为鉴别氮化物的种类, 进行了生成自由

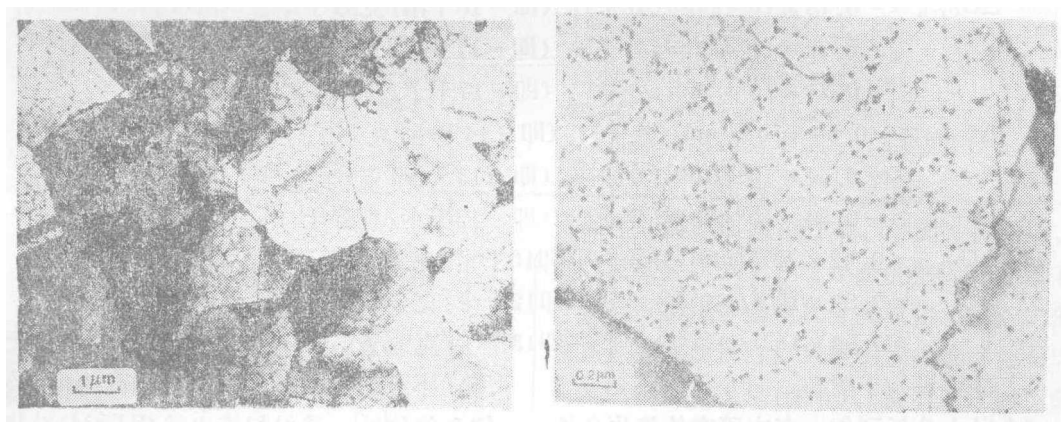


图2 900°C 氮化7min的含Ti316L不锈钢的TEM照片

表1 透射电镜观测结果

Ti含量 wt%	试样状态*	氮化温度 $^\circ\text{C}$	氮化时间 min	氮化物颗粒大小		晶粒尺寸 μm	晶胞尺寸 μm	氮化物颗粒密度, 个/ m^3	
				大 μm	小 μm			大 $10^{17}-10^{19}$	小 $10^{20}-10^{21}$
0.53	asQ(未氮化)	—	—	—	—	0.5—2	0.2	—	—
	asQ	800	30	0.1—0.2	0.02—0.03	2—3	0.2—0.3	200	10
		900	7	0.1—0.3	0.01	2—4	0.2	10	10—15
		1000	2	0.1—0.2	0.02	2—3	0.2	30—40	7
	C.W	800	30	0.1—0.2	0.02—0.04	2—3	0.3—0.4	100	4
		900	7	0.3	0.02	2—3	0.2—0.3	5	6
		1000	2	0.1—0.2	0.02—0.04	2—3	0.2	40	7
0.97	asQ	800	30	0.1—0.5	0.01—0.02	1—2	0.1	700	5
		900	7	0.1—0.5	0.02—0.03	2—3	0.2	100	8
		1000	2	0.1—0.5	$0.2(0.005-0.01)$	2	0.2	600	6
	C.W	800	30	0.1—0.5	0.01—0.02	1—2	0.2	300	19
		900	7	0.1—0.5	0.01—0.02	1—5	0.2	20	14
		1000	2	0.1—0.5	0.02	1—2	0.2	30	8
0.53	asQ (1150 $^\circ\text{C}$ 1h热处理)	900	7	0.1—0.4	0.05	3—5	0.3—0.5	800	3

* C.W — 冷加工态; asQ — 淬火态

能计算, 所用公式:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (5)$$

和

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{\text{氮化物}}}{a_{\text{元素}} \cdot a_{\text{氮}}} \quad (6)$$

$a_{\text{氮化物}}$ 为生成各种氮化物 TiN 、 Cr_2N 、

CrN 、 Fe_4N 的活度, 可认为 $a_{\text{氮化物}} \approx 1$;

$a_{\text{元素}}$ 为各元素 Ti 、 Cr 、 Fe 的活度, 可由各自的重量百分数近似代替; $a_{\text{氮}}$ 为氮的活度,

用其分压可算出: $a_{\text{氮}} \approx \sqrt{P_{\text{氮气}}} = \sqrt{0.95}$

根据文献^[11]提供的 ΔH° 和 ΔS° 数据,

算得:

$$\Delta G_{\text{TiN}} \cong -2.34 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -56 \text{ 千卡/克分子}) \quad (800^\circ\text{C})$$

$$\cong -2.26 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -54 \text{ 千卡/克分子}) \quad (900^\circ\text{C})$$

$$\cong -2.18 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -52 \text{ 千卡/克分子}) \quad (1000^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_{\text{Cr}_2\text{N}} \cong -0.75 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -18 \text{ 千卡/克分子}) \quad (800^\circ\text{C})$$

$$\cong -0.71 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -17 \text{ 千卡/克分子}) \quad (900^\circ\text{C})$$

$$\cong -0.71 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -17 \text{ 千卡/克分子}) \quad (1000^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_{\text{CrN}} \cong -0.59 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -14 \text{ 千卡/克分子}) \quad (800^\circ\text{C})$$

$$\cong -0.54 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -13 \text{ 千卡/克分子}) \quad (900^\circ\text{C})$$

$$\cong -0.54 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} -13 \text{ 千卡/克分子}) \quad (1000^\circ\text{C})$$

$$\Delta G_{\text{Fe}_4\text{N}} = 0.42 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} 10 \text{ 千卡/克分子}) \quad (800^\circ\text{C})$$

$$= 0.50 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} 12 \text{ 千卡/克分子}) \quad (900^\circ\text{C})$$

$$= 0.54 \times 10^5 \text{ J/mol(分子)} \quad (\text{即} 13 \text{ 千卡/克分子}) \quad (1000^\circ\text{C})$$

上述结果绘于图 3。

由以上分析可知, 在本研究的氮化条件

下, 不可能生成氮化铁, 但却可能生成氮化铬和氮化钛。透射扫描电镜 (STEM) 分析是在一台装有能量散射 X 射线检测仪和电子能量损失谱仪的 HB₅₀₁ 透射扫描电镜上进行的。测量结果列于表 2。所有氮化物颗粒都含有 Cr, 某些颗粒的铬含量甚至高于钛, 这说明有优先生成氮化铬的可能, 事实上, 316L 不锈钢中含 17.35% Cr, 而添加的钛分别只有 0.53% 和 0.97%。由此可知氮原子遇到铬原子生成 Cr_2N 的几率是钛原子生成 TiN 的 8 倍; 又因铬原子的尺寸 (1.28 Å) 较钛原子 (1.46 Å) 小, 扩散速度较快。因此, 尽管生成氮化钛的热力学稳定性高于氮化铬, 也还是可能优先生成氮化铬。但经 1150°C 退火 1 小时后, 颗粒内的铬含量降低, 钛含量增加, 某些颗粒的钛含量甚至是铬含量的 10 倍, 并且没有发现含铬高的颗粒 (表 2)。这说明较不稳定的氮化铬在热处理过程中大多分解并溶于基体, 这时的氮化物颗粒以氮化钛为主。电子能量损失谱 (图 4) 也证实了这一点。图 5 示出了氮化钛

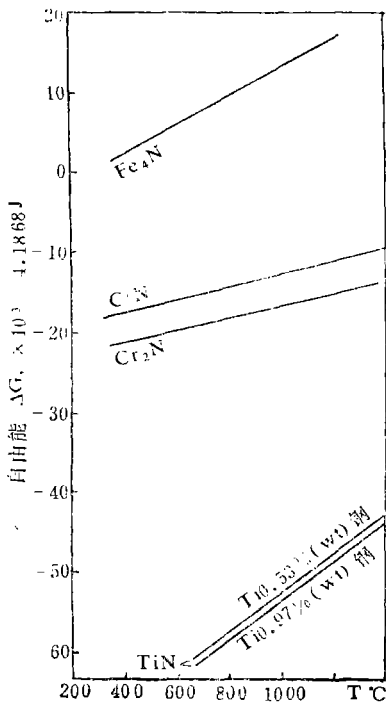


图3 TiN 、 CrN 、 Cr_2N 、 Fe_4N 的标准自由能

表2

透射扫描电镜STEM分析结果

试 样	颗 粒		元 素, wt%				
	位置	大小	Fe	Cr	Ti	Ni	Mo
0.53%Ti(wt)快 冷, 900℃, 7 min 氮化	晶界	大	37.8	14.9	1.3	1.8	44.2
	晶界	小	53.3	22.9	13.5	3.1	—
	晶内	400Å	47.4	17.0	22.8	—	—
	晶内	200Å	33.2	18.0	27.5	—	—
	晶内	400Å	23.3	15.7	48.7	4.7	7.6
	晶内	200Å	12.8	12.4	55.6	3.3	15.9
Ti0.53% (wt)快 冷, 900℃, 7 min 氮化, 经1150℃退 火1 h。	晶内	400Å	30.6	11.7	47.6	—	5.0
	晶内	300Å	15.0	9.0	69.1	—	—
	晶内	150Å	8.7	7.8	77.3	—	—
	晶内	300Å	19.5	13.4	66.9	—	—
	晶内	150Å	27.5	16.9	46.1	—	—
	晶界	大	34.2	10.4	47.0	6.0	—
	基体	—	67.1	20.0	0.2	11.6	—

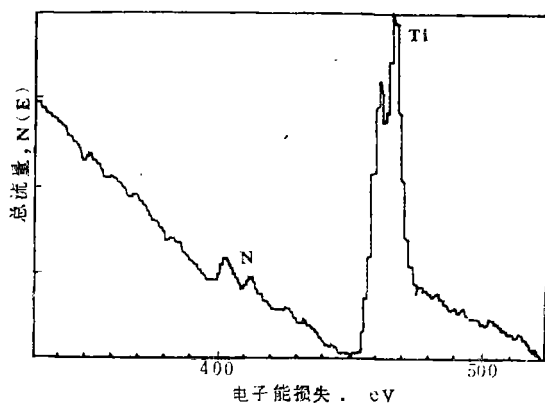


图4 1*钢的电子能损失谱

900℃×7 min氮化, 1150℃×1 h热处理

颗粒的典型形态和分布。与图2相对照, 可以发现经1150℃、1小时的热处理并没有明显改变奥氏体晶粒尺寸和氮化物颗粒的形态、分布及尺寸, 只是引起少量晶粒长大和氮化物颗粒粗化(图6), 说明氮化钛比较稳定, 并有阻碍晶粒长大的作用。颗粒成份分析时铁的存在主要是基体的影响。

断面显微硬度测量结果见表3。氮化后显微硬度提高15—50%, 最高硬度可达343, 加工硬化对氮化后显微硬度提高的幅度有明显的影响, Aghazadeh—Mohandesi〔5〕曾对五种不锈钢氮化后的显微硬度进行过测定, 其中含钛不锈钢氮化后的表面最高硬

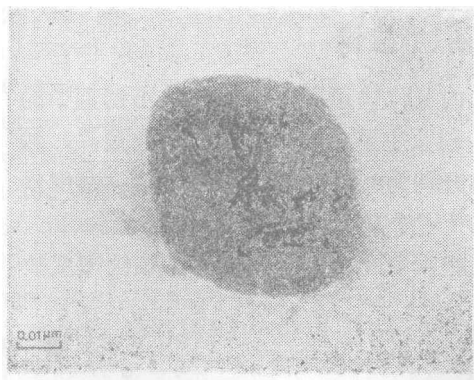
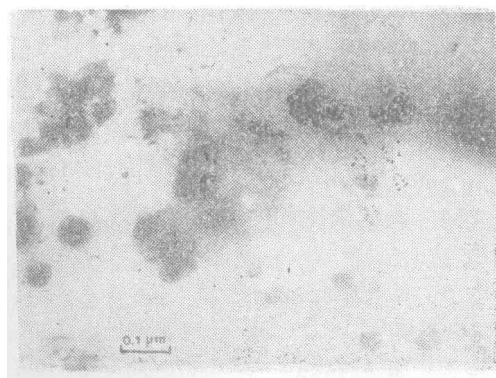


图5 STEM观察到的氮化物形态

900℃×7 min氮化, 1150℃×1 h热处理

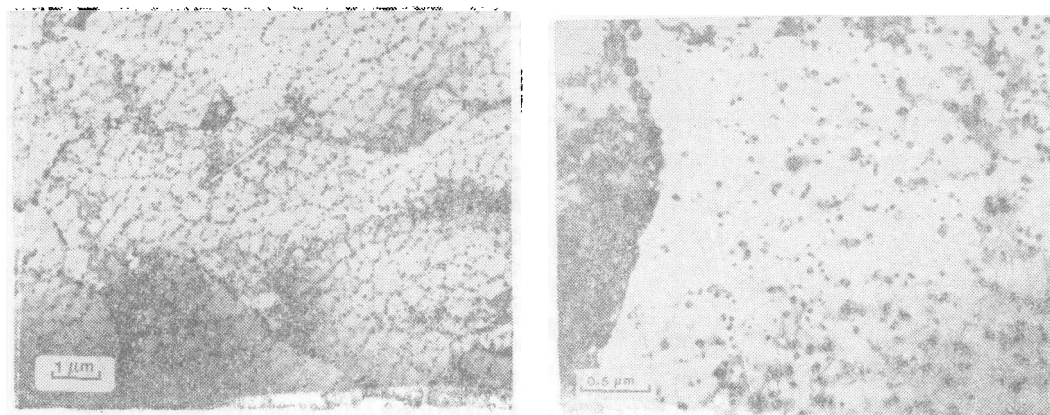


图6 含Ti316L不锈钢的TEM照片

900℃×7 min氮化, 1150℃×1 h热处理

表3

显微硬度

氮化条件 温度℃, 时间min	0.53%Ti(wt)钢的显微硬度HM		0.97%Ti(wt)钢的显微硬度HM	
	快冷态	冷加工态	快冷态	冷加工态
未氮化	184±16	310±25	166±17	248±15
800 3	251±16	343±33	250±26	251±35
900 7	227±17	272±20	231±21	234±33
1000 2	218±19	261±15	254±27	246±19

(氮化后于1150℃加热1 h)

度为260。内氮化快速凝固不锈钢显微硬度较高,说明细小均匀分布于基体内的氮化物颗粒有较高的强化作用。细小的晶粒结构和可能存在的固溶氮也会对提高硬度值有一定的作用。

热处理后硬度明显增加的问题将在以后进行专门的研究。

四、结论

1. 内氮化快速凝固含钛316L不锈钢中的氮化物颗粒主要分布于晶界和晶胞边界,颗粒大小分别为0.2μm和0.02μm,颗粒密度分别为 10^{17-19} 个/ m^3 和 10^{20-21} 个/ m^3 。

2. 根据氮化物的颗粒尺寸和颗粒密度数

据,笔者认为,900℃、7分钟为本研究的最佳氮化条件。800℃、30分钟虽可获得较高的硬度,但因氮化时间过长,材料内部形成了通道,微观结构并不理想。

3. 根据自由能计算和扫描电镜分析,表明存在铬和钛的氮化物。经1150℃热处理1小时后,大部分铬的氮化物溶于基体,剩下以钛为主要成分的氮化物。

4. 1150℃加热1小时不会明显改变奥氏体的晶粒尺寸和氮化物颗粒的形态、大小和分布,说明氮化钛有很好的稳定结构的作用。

5. 内氮化后钢的显微硬度(HM)达218—254,表明快冷和内氮化是有效的材料强化工艺。

参 考 文 献

- [1] Billon, B. and Hendy, A., Heat Treatment, 84, Proc. of an Int. Conf., The Metals Society, London, 35, 1, 1984
- [2] Unterweiser, P.M., Boyer, H.E. and Kubbs, J.J., Heat Treater's Guide, American

Society for Metals, Ohio, 401, 1982

- [3] 吴季恂等译, 钢的氮化译文集, 机械工业出版社, 121, 1975
- [4] Van Wiggan, P.C., Rozendaal, H.C.F. and Mittemeijer, E.J., *J. Met. Sci.*, 20, 4561, 1985
- [5] Aghazadeh—Mohandesi, J. and Priestner, R., *Heat Treatment*, 81, *Proc. of an Int. Conf.*, The Metals Society, London, 207, 1981
- [6] Kindlimann, L.E. and Ansell, G.S., *Met. Trans.*, 1(1), 163, 1970.
- [7] 李月珠, Arnberg, L., 快速凝固奥氏体不锈钢薄带的显微结构特征, 粉末冶金技术, 6(2), 65—68, 1988
- [8] Hillert, M., *Course in Theory of Phase Transformations*, KTH, Stockholm, Sweden, 1986
- [9] Weast, R.C. and Astie, M.J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, F-4, PF-60, 1981—1982.
- [10] 章守华主编, 合金钢, 冶金工业出版社, 196, 1981.

INTERNAL NITRIDING BEHAVIOUR OF RAPIDLY SOLIDIFIED TITANIUM MODIFIED AUSTENITE STAINLESS STEEL

Li Yuezhu and L. Arnberg

(Central Steel and Iron Research Institute) (Sweden Metal Research Institute)

ABSTRACT In this paper we present results on the internal nitriding behaviour of rapidly solidified Ti-containing 316L stainless steel. The material used in this work was a type 316 L austenite stainless steel. The steels which contain the additions of 0.53 wt% and 0.97 wt% Ti were rapidly solidified into thin ribbons by the melt spinning process. Then nitriding was performed. The nitriding temperatures chosen were 800–1000°C. The nitriding time at each nitriding temperature was determined by calculations according to Fick's diffusion laws. The ribbons were observed by optical microscopy, transmission electron microscopy, STEM and microprobe as well as measurement of microhardness.

The results show that the microstructure of internally nitrided, rapidly solidified Ti-modified 316L stainless steel consists of fine-scale grains ($<3\mu\text{m}$) and finely dispersed nitride particles. The size of nitride particle was about $0.2\mu\text{m}$ (at grain boundaries) and about $0.02\mu\text{m}$ (at cell boundaries). The number densities of particles are estimated to be of the order of 10^{17-19} particles/ m^3 and 10^{20-21} particles/ m^3 respectively. The nitriding condition of 900°C, 7 min, is optimal with respect to the size and number density of particles in this study. The calculation of the standard free-energy and STEM analyses suggest that there is a possibility of simultaneous formation of both chromium nitride and titanium nitride and preferential formation of chromium nitride. After heat treatment for 1h at 1150°C, most of chromium in the particles dissolves into the matrix. In this case the precipitates transform to titanium nitrides. Heat treatment of nitrided ribbon at 1150°C for 1h causes very little change in grain size and in morphology, distribution and size of nitride particles. It means that titanium nitride particles are very stable and suppress grain growth during recrystallization. High microhardness values (218–254) are obtained by nitriding the rapidly solidified Ti-modified stainless steel, which confirms that rapid solidification process has a promotive effect on precipitation hardening.