



高氮奥氏体不锈钢的研究进展及展望

焦晓飞^{1,2}, 李群^{1,2}, 王栋甲^{1,2}, 王书桓^{1,2}, 倪国龙^{1,2}

(1 华北理工大学冶金与能源学院, 唐山 063210; 2 唐山市特种冶金及材料制备重点实验室, 唐山 063210)

摘要:高氮奥氏体不锈钢强韧性高, 耐磨耐蚀性强, 同时, 具有非铁磁性及良好的生物相容性。在海洋工程、能源化工、国防航空、生物医疗等诸多领域获得了广泛的关注。然而, 其在制备过程中仍面临增氮水平控制不精确、高氮钢液凝固过程氮气易析出形成气孔, 以及热加工过程中粗大氮化物析出等一系列问题与技术挑战, 在一定程度上限制了其大规模发展与应用。本文系统地阐述了高氮奥氏体不锈钢的发展现状、制备工艺及强化机理。首先, 综述了高氮奥氏体不锈钢的国内外发展历史和研究现状; 其次, 对高氮奥氏体不锈钢的生产制备工艺进行了总结, 概括了熔铸法制备工艺, 如大熔池法、加压感应熔炼、加压钢包吹洗、加压电渣重熔以及加压等离子弧熔炼, 并对其优缺点进行对比分析; 此外, 针对高氮奥氏体不锈钢粉末冶金制备工艺进行概述, 包括机械合金化法、氮气雾化法、等离子旋转电极雾化法以及固态粉末渗氮法, 并围绕粉末热等静压、放电等离子烧结、注射成型、热压烧结、冷压成型以及增材制造等成型工艺进行了总结。最后, 探讨了氮在奥氏体不锈钢固溶强化、细晶强化、应变硬化、沉淀强化等强化机制方面的作用机理, 并针对当前高氮奥氏体不锈钢在发展过程中存在的主要问题进行了探讨及展望。

关键词:高氮奥氏体不锈钢; 增氮机制; 制备工艺; 强化机理; 展望

DOI:10.20057/j.1003-8620.2024-00140 **中图分类号:**TF777.1

Research Progress and Prospect of High-Nitrogen Austenitic Stainless Steel

Jiao Xiaofei^{1,2}, Li Qun^{1,2}, Wang Dongjia^{1,2}, Wang Shuhuan^{1,2}, Ni Guolong^{1,2}

(1 School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China;
2 Tangshan Key Laboratory of Special Metallurgy and Material Manufacture, Tangshan 063210, China)

Abstract: High-nitrogen austenitic stainless steels exhibit high strength and toughness, strong wear and corrosion resistance, and also possess non-magnetic property along with excellent biocompatibility. These attributes have garnered them extensive attention across a variety of fields, including ocean engineering, energy and chemical industries, national defense and aviation, and biomedical applications. However, in the preparation process, it still faces a series of problems and technical challenges such as inaccurate control of nitrogen enrichment levels, easy precipitation of nitrogen during solidification of high-nitrogen steels to form pores, and precipitation of coarse nitrides during hot working, which limits its large-scale development and application to a certain extent. The development status, preparation process, and strengthening mechanisms of high-nitrogen austenitic stainless steel have been systematically elaborated in this paper. Firstly, a review of the domestic and international development history and current research status of high-nitrogen austenitic stainless steel are reviewed. Secondly, the production and preparation processes for high-nitrogen austenitic stainless steel have been summarized, encapsulating various techniques for the melting-casting method. This includes a comparison and analysis of their advantages and disadvantages, such as the Larger Pool Method, Pressurized Induction Melting, Pressurized Ladle Blowing, Pressurized Electroslag Remelting, and Pressurized Plasma Arc Melting. Additionally, an overview of the powder metallurgy process for fabricating high nitrogen steel is presented, which includes methods such as Mechanical Alloying, Gas Atomization, Plasma Rotating Electrode Process, and Solid-state Powder Nitriding. Furthermore, a summary is provided around various forming processes including Hot Isostatic Pressing, Spark Plasma Sintering, Metal Injection Molding, Hot Pressing Sintering, Cold Pressing Forming, and Additive Manufacturing. Ultimately, the discourse delves into the mechanisms underlying nitrogen's fortification role in austenitic stainless steel, encompassing Solution Strengthening, Grain Refinement Strengthening, Strain Hardening, and Precipitation Hardening. Moreover, the dialogue addresses the predominant challenges encountered in the evolution of high nitrogen austenitic stainless steel, proffering a prospective

基金项目: 国家自然科学基金项目(52304351); 河北省自然科学基金项目(E2022209136); 河北省教育厅科学研究项目(BJK2023073); 唐山市科技计划项目(22130202G); 冶金与能源学院青年教师发展基金(YJY20244323)

作者简介: 焦晓飞(2000—), 男, 硕士; **E-mail:** 13676962634@163.com; **收稿日期:** 2024-05-28

通信作者: 倪国龙(1989—), 男, 博士, 讲师; **E-mail:** ngl@ncst.edu.cn

outlook on the field's advancement.

Key Words: High-nitrogen Austenitic Stainless Steel; Nitrogen Enrichment Mechanism; Preparation Process; Strengthening Mechanism; Prospect

高氮奥氏体不锈钢是利用廉价的氮元素取代昂贵稀缺的金属镍元素的高性能不锈钢,其强韧性高、耐腐蚀耐磨性好、具有非铁磁性和良好生物相容性,广泛应用于海洋工程、航空航天、石油化工、生物医疗等领域,已成为新一代资源节约型高性能绿色先进材料。高氮奥氏体不锈钢优异的性能与氮元素有密切联系,氮在钢中起到固溶强化、细晶强化、应变硬化、沉淀强化等作用,有利于高氮不锈钢综合性能的提升^[1]。此外,氮作为强奥氏体稳定化元素,其稳定奥氏体能力是镍元素的18倍^[2]。用氮代替不锈钢中的镍元素是非常有意义的,高氮无镍不锈钢与含镍不锈钢相比,力学性能和耐腐蚀性能都得到了改善,同时,避免了人体镍过敏问题,且因氮元素的价格低廉还降低了高氮不锈钢的原料成本,受到国内外学者的广泛关注。

高氮奥氏体不锈钢的制备方式主要有熔铸法和粉末冶金法。常压下,氮在钢液中溶解度很低,不锈钢中氮含量的提高十分有限,且随着不锈钢钢液的凝固,固溶在奥氏体中的氮元素会出现逸出现象,导致不锈钢出现气孔等缺陷,影响不锈钢的力学性能^[3]。熔铸法的增氮方式主要包括^[4]:熔炼过程充入氮气或提高氮气分压,来达到渗氮的目的;向熔体中添加含有氮元素的固态合金或添加能够提高氮溶解度的合金元素,如锰、铬等。在高氮奥氏体不锈钢传统冶金熔铸工艺中,虽能实现快速增氮,但部分粗大氮化物会在热加工过程中析出,不利于钢力学性能和耐腐蚀性能的稳定,且存在生产设备复杂、冶炼成本高等问题,在一定程度上限制了其大规模工业化发展与应用。粉末冶金法是将金属粉末作原料,经压制烧结制备成致密金属的工艺加工手段。在固态奥氏体相中,氮的溶解度比钢液中高,通过粉末冶金的方法可以在较低的氮气分压和温度下制备氮含量很高的不锈钢。通过粉末冶金法制备出的高氮不锈钢成分均匀,氮含量的控制也更加方便。粉末冶金法可以实现产品的近终成型,具有节约材料、保护环境等优点,已成为未来高氮不锈钢工业化大规模生产的技术趋势。近年来,随着精准智能制造理念的普及,对特种金属材料个性化的需求越发迫切,其中,基于粉末激光选区熔化工艺的金属增材制造技术在高端金属产

品制备领域展示出了明确的产业化方向,为开展高品质高氮奥氏体不锈钢的高效制备带来了新的工艺理念与思路。

本文主要综述了国内外高氮奥氏体不锈钢的发展及现状,分别总结了高氮奥氏体不锈钢熔铸法中的大熔池法、加压感应熔炼、加压钢包吹洗、加电渣重熔、加压等离子弧熔炼技术及各项技术的优劣;并对粉末冶金法中机械合金化、气体雾化、等离子旋转电极雾化和固态渗氮等粉末渗氮方法和热等静压、放电等离子烧结、注射成型、热压烧结、冷压成型等成型技术和近年来发展迅猛的增材制造技术进行概括。最后,对氮在钢中的强化作用机理进行综述。在此基础上,总结出目前高氮奥氏体不锈钢生产上的不足及未来的发展趋势,希望能给相关领域的研究工作提供一定参考。

1 高氮奥氏体不锈钢国内外发展现状

含氮不锈钢材料面世于20世纪初期,1912年氮对钢的有利影响被首次发现,Andrew J H等^[5]探究氮对不锈钢力学性能的影响,发现氮具有出色的稳定奥氏体的能力。随着二战爆发,导致镍资源短缺、镍价飙升等问题,在此背景下,围绕以氮代镍的研究进展日益加快,研究人员将氮作为合金元素添加至钢中来代替镍发挥稳定奥氏体相的作用进而保证不锈钢的性能,由此开发出AISI200系列不锈钢。受限于常压下钢液中氮的溶解度较低,采用常压熔铸法难以生产出目标氮含量的不锈钢。1977年,Wada H等^[6]在研究合金中氮的溶解度时发现,铬元素的引入能够提高氮在基体中的溶解度,且提高炉内氮气分压可使氮的溶解度显著提高。21世纪初,日本大同特殊钢联合其他单位共同研制出以氮代镍的高锰不锈钢NFS,研究发现该材料满足与人体直接接触的要求,具有良好的生物相容性。Makhmutov T等^[7]以机械合金化法成功制备16Cr-2Ni-Mn-Mo-xN粉末,使用电火花等离子烧结技术烧结制备了力学性能优异的高氮不锈钢。为进一步了解氮在不锈钢中的作用机理,Zhou R等^[8]研究不同热处理时间对氮扩散的影响,发现随着时间的延长,在氮的固溶强化和细晶强化的影响下,高氮不锈钢的硬度逐渐增加。Speidel M O^[9]结合固溶强化

和细晶强化制备了一种高强纳米级高氮奥氏体不锈钢,平均晶粒尺寸为 50~250 nm,退火处理后强度可达 2 000 MPa。近年来,随着增材制造技术的不断发展,其优势也在不断地显现,如近终成型、节约材料等。Cheng B S 等^[10]采用激光粉末床熔融增材制造技术在常压下成功制备出无镍高氮奥氏体不锈钢, $w[\text{N}]$ 高达 0.87%,综合性能优异。同时采用增材制造技术还能够实现氮的精确控制,Antikainen A 等^[11]结合气体雾化和增材制造能量沉积的方法制备了无镍高氮奥氏体不锈钢,该高氮不锈钢可替代昂贵的钛合金和钴铬合金,并通过控制加工参数实现了氮含量的精确控制。与此同时,不锈钢的结构同样也会对高氮奥氏体不锈钢的性能产生一定的影响,与传统工艺相比增材制造工艺具有一定的优势。Tochiro L A 等^[12]以粉末床激光熔融技术制备了高锰无镍的奥氏体不锈钢,通过调整激光参数,制备出超低孔隙率和缺陷率低于 2% 的微观结构,不锈钢的抗拉强度达到 1 190 MPa,伸长率达到 35%,表现出非常优异的力学性能。可见,应用先进增材制造技术实现高品质特殊钢材料的高效制备,正逐步走进研究人员的视野,已成为高氮奥氏体不锈钢材料制备的主旋律之一。

与国外研究相比,国内高氮不锈钢的发展起步较晚。20 世纪 50 年代开始,原北京钢铁学院肖继美教授研究了氮对不锈钢组织与性能的影响。20 世纪 70 年代,国内石油化工、航空航天等领域蓬勃发展,对高性能高氮不锈钢的发展与应用提出更高的要求,在此背景下,中国科学院金属研究所成功研制出含氮双相不锈钢 0Cr17Mn14Mo2N,该钢在许多的腐蚀介质中都表现出非常优异的耐腐蚀性能。2006 年第八届高氮钢国际会议在我国举行,围绕各国的资源环境问题及对高氮不锈钢未来的发展进行探讨与交流。近年来,国内高校和科研院所的冶金工作者们对此表现出浓厚的兴趣,并取得了一系列研究成果。Li H B 等^[13]以电渣重熔法制备出一系列高氮奥氏体不锈钢,制备出的 18Cr18Mn2Mo0.9N 高氮奥氏体不锈钢,在室温下表现出优异的力学性能、良好的延展性及抗点蚀性能, $w[\text{N}]$ 最高可达 1.21%。海装重庆局和重庆材料研究院^[14]联合以真空感应熔炼和电渣重熔的双联冶炼工艺,制备出了不同氮含量的高氮无镍奥氏体不锈钢,研究表明,该材料具有良好的血液相容性。钢铁研究总院宁小智等^[15]分别探究了氮含

量对无镍奥氏体不锈钢力学性能、理化性能、平衡相转变等的影响。Yang C T 等^[16]在加压感应炉中制备了高氮不锈钢,并研究其在人工唾液中的耐腐蚀性能,与 316L 不锈钢相比表现出更加优异的耐腐蚀性能、更加良好的生物相容性。为解决高氮不锈钢在恶劣环境下的耐腐蚀性能差等问题,Wang G H 等^[17]研究了用于非磁性钻铤的高氮奥氏体不锈钢氮含量对耐腐蚀性能的影响,发现随着氮含量的提高,非磁性钻铤不仅表面蚀坑数量减少,坑宽和坑深也随之改善。为进一步优化高氮奥氏体不锈钢的综合性能,张玉祥等^[18]对高氮奥氏体不锈钢 σ 相析出行为进行了研究,发现 σ 相会先后在三叉晶界、奥氏体晶界析出,且其析出优先于碳氮化物,这对后续优化合金成分、控制 σ 相析出行为、改善延展性能有重要意义。Wang Y Q 等^[19]为提高奥氏体不锈钢的延展性,开发了一种简单、低成本的制备方法,制备出的高氮奥氏体不锈钢的晶粒尺寸均匀细小在 3~4 μm ,伸长率达到 61%。Jia Z P 等^[20]为提高高氮奥氏体不锈钢表面的耐腐蚀性能,开发了一种新的表面处理工艺旋压强化技术,处理后的高氮不锈钢的抗晶间腐蚀和应力腐蚀性能均得到提升。综上所述,高氮奥氏体不锈钢材料表现出的性能与其化学组成、制备工艺、相结构组成等因素息息相关。表 1 列举了典型高氮奥氏体不锈钢的化学成分^[21]。

2 高氮奥氏体不锈钢的制备方法及其工艺

高氮奥氏体不锈钢的制备方法主要包括熔铸法和粉末冶金法,两种方法都各有其独特的优势。对于熔铸法而言,在常压条件下,氮在钢液中的溶解度较低,尚达不到目前对高氮不锈钢高氮含量的要求,且钢液在凝固过程中,会经过氮溶解度更低的 δ -Fe 相区,导致出现氮气逸出现象使得氮含量降低,且容易形成气孔,导致材料力学性能下降,因此,需要施加高氮分压以确保达到目标氮含量,保证钢材的质量,但使用高压设备必然导致生产成本的提高,且高压冶炼设备复杂。粉末冶金法制备高氮奥氏体不锈钢的过程包括:粉末的制备、成型、烧结致密化。粉末冶金法能够获得较高的氮含量,且通过粉末冶金法制备的高氮不锈钢可获得细小的晶粒组织,析出物分布弥散均匀,尺寸细小,可有效提高不锈钢的力学性能。与熔铸法相比,采用粉末冶金法可以直接制备出复杂形状的零件,无需后续机加工,有效降低生产成本。

表 1 典型高氮不锈钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of typical high-nitrogen stainless steels

牌号	C	N	Cr	Mn	Ni	Mo	Si	%
UNS S34565	<0.03	0.40	24.0	4.5	17.0	4.5	-	
UNS S31266	<0.025	>0.50	24.0	3.0	22.0	6.0	-	
DSN9	0.03	0.50	23.0	6.0	10.0	2.0	-	
P550	≤0.05	0.5~0.6	17.5~19.0	18.5~20.0	≤1.5	≤0.8	≤0.5	
P900	<0.12	0.50	18.5	18.5	-	-	1.00	
P2000	<0.15	0.75~1.0	16.0~20.0	12.0~16.0	<0.3	2.5~4.2	<1.0	
BioDur 108 alloy	0.08	0.97	21.0	23.0	≤0.03	0.7	-	
BIOSSN4-0.85N	0.017	0.86	17.84	15.71	≤0.2	2.0~3.0	-	

2.1 熔铸法

氮在不锈钢中的溶解行为是限制传统熔铸法制备高氮不锈钢的主要因素,在常压条件下氮在钢液中的溶解度较低,其饱和氮含量尚无法满足高氮不锈钢的要求。图 1 为常压下氮在 Fe-Cr 合金中的溶解度曲线^[22],可以看出不同铬含量的合金熔体随着温度的降低均需经过氮溶解度更低的 δ -Fe 相区,这是导致传统熔铸工艺难以实现高氮不锈钢生产制备的主要原因。基于此,金青林等^[23]通过常压熔炼法,结合奥氏体固相渗氮能显著提高氮含量和熔体增氮易实现规模化生产等特点将保温温度调整至糊状区,结果表明,在糊状区保温能在提高氮含量的同时显著降低气孔率,当氮气压力提升至 0.1 MPa 时, $w[\text{N}]$ 从 0.17% 升高到 0.23%, 气孔率从 1.86% 降低到 1.37%, 提高了高氮不锈钢的综合性能。

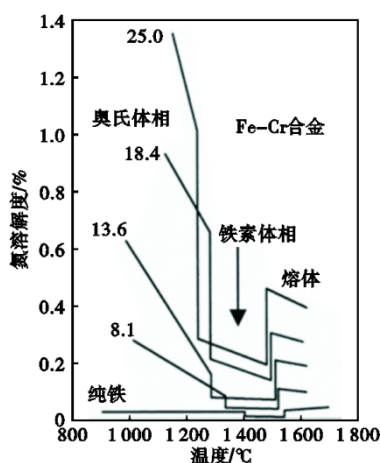


图 1 氮在 Fe-Cr 合金中的溶解度

Fig. 1 Nitrogen solubility in Fe-Cr alloy

氮气加压熔炼高氮不锈钢的基本原理:在气-液界面发生氮分子分解反应,分解后氮原子成功被熔体溶解;直接向钢渣或熔体中添加金属氮化物或者

含氮复合物,直接发生溶解反应实现增氮。因此,可以通过调整合金成分或提高氮气分压来提高不锈钢的氮含量。图 2 显示了氮气压力对 Fe18Cr8Ni2MoN 高氮奥氏体不锈钢中氮溶解度影响的曲线图^[24],可以看出,随着压力的提升,相同温度下氮溶解度也随之提升,当氮气压力达到 300 kPa 时, δ -Fe 铁素体相区封闭,可有效避免冷却过程中氮气的逸出,实现高氮不锈钢冶炼制备过程“增氮-固氮”的协同调控。Sun S C 等^[25]将铁粉、锰铁和氮化铬合金在高频感应炉中进行熔炼,经热轧、固溶处理、水淬等工序后,对材料耐腐蚀能力进行了测试,结果显示不锈钢在盐溶液和硫酸溶液中都表现出优异的耐腐蚀性能。研究表明,在高氮奥氏体不锈钢中引入锰元素对于高氮不锈钢的性能是有利的,虽然锰元素奥氏体形成能力比氮元素弱,但其在稳定奥氏体相方面表现优异,此外锰还能与铬共同作用提高氮在钢中的溶解度^[26]。根据 Sievert 方程,氮在钢液中的饱和溶解度与钢液表面氮气气体分压的平方成正比^[27]。因此,可以通过增大炉内氮气的气体压强来提高不锈钢的氮含量,氮气加压熔炼法由此产生,主要包括:大熔池法、加压感应熔炼、加压钢包氮气吹洗、加压电渣重熔、加压等离子弧熔炼等。

2.1.1 大熔池法

大熔池法(Larger Pool Method, BSB)有多种生产方式,包括反压铸造法、重力铸造法、整体铸造法等,其中反压铸造法炉体结构如图 3 所示^[28]。大熔池法提高不锈钢氮含量的途径主要为增强气液反应,主要通过提高熔池内氮气压强、加强熔池内的对流强度来实现。大熔池法冶炼高氮不锈钢在搅拌作用下熔池内发生了强烈的对流反应,使得氮在钢液中的扩散距离缩短,加快到达氮饱和的平衡时间,可以快速地生产出成分均匀的高氮奥氏体不锈钢,且可使用 AOD、VOD 等精炼设备生产的钢液,电

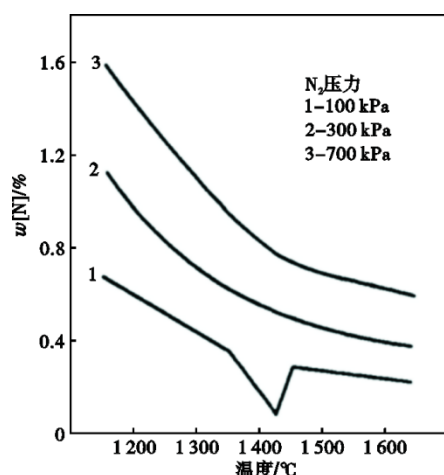


图2 氮气分压对Fe18Cr8Ni2MoN钢氮溶解度的影响

Fig. 2 Effect of nitrogen partial pressure on nitrogen solubility of Fe18Cr8Ni2MoN steel

量消耗相对较低,但其生产工艺和设备十分复杂,在一定程度上限制了该项技术的大规模发展与应用。高氮不锈钢冶炼过程中,因氮含量高而导致的凝固过程中氮气的逸出行为,一直是困扰冶金行业专家的技术难题,Rashev T教授等^[29]为解决这一难题发明了反压铸造技术。采用反压铸造法制备高氮不锈钢时,在熔炼阶段熔池内始终保持着较高的对流强度,从而使得钢液的成分均匀,与此同时,炉内氮气分压较高使得钢液始终保持较高的氮溶解度,最后在铸造过程中,在高压的作用下使得高氮不锈钢熔体凝固过程成功将 δ -Fe铁素体相区封闭,进而避免了氮气的逸出,保证了高氮奥氏体不锈钢的氮含量。Pitkalä J等^[30]使用氮氩混合气体在AOD转换器中制备了高氮不锈钢,并研究了Sieverts定律的实用性,发现在AOD转换器中钢的氮含量与Sieverts定律预测相符合。

2.1.2 加压感应熔炼

加压感应熔炼(Pressurized Induction Melting, PIM)制备高氮不锈钢,是利用感应电效应对原料进行加热熔化,通过交变磁场的作用搅拌熔池,从而产生对流效应,加快了氮在钢液中的扩散速度,并采取加压的手段缩短钢液氮饱和的时间,实现快速增氮,图4为PIM炉体结构示意图^[31]。但此工艺要求在生产过程中要持续保持高压状态,设备复杂、生产成本低、易产生氮偏析等问题。Feng H等^[32]提出了一种新的冶炼工艺,将PIM与加压电渣重熔工艺进行双联,成功解决了加压感应熔炼无法脱氧、脱硫、氮分布不均和加压电渣重熔因添加氮化物而

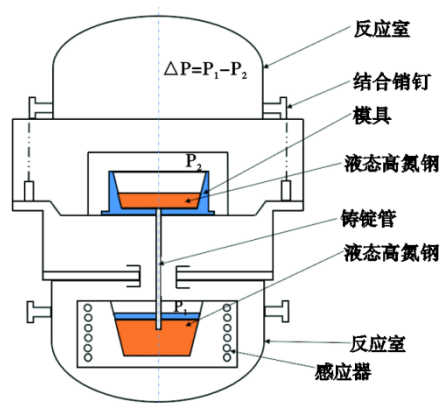


图3 反压铸造法结构示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the structure of the reverse pressure casting method

导致炉内沸腾等问题。Takahashi F等^[33]采用加压感应炉熔炼制备了 $w[N]$ 为0.689%的高氮不锈钢,并研究了在压力下氮气的吸收和释放速率,发现当钢液中氮溶解度较高时,氮的平衡溶解度会偏离Sievert定律。Ahmed A等^[34]通过PIM工艺制备出了高氮奥氏体不锈钢,与316不锈钢进行了对比,发现采用PIM工艺制备的不锈钢具有更加优异的室温力学性能,更细的晶粒,奥氏体相也更加稳定。采用PIM工艺制备的高氮奥氏体不锈钢在交变磁场的作用下钢液始终有较好的对流强度,同时该工艺的熔炼与浇铸都是在高压氮气环境下进行的,根据Sievert方程可知,钢液在高压下会有更高的氮含量,同时因在高压环境下进行凝固,根据高压下典型合金的氮溶解度可知,在高压环境下, δ -Fe铁素体相区被封闭,使用此方法制备的高氮不锈钢成功解决了因凝固冷却而造成的氮气逸出的问题。

2.1.3 加压钢包氮气吹洗

加压钢包氮气吹洗技术是通过钢包加压底吹氮气来进行高氮不锈钢的冶炼制备。通过底吹氮气起到搅拌熔池的作用,均匀了温度和成分,通过提高氮气分压,提高了钢液中氮饱和溶解度。熔炼合格的高氮钢液能够基于传统铸造工艺实现产品的近终成型,降低了生产成本。Milyuts V G等^[35]采用钢包脱氧和钢包吹氮等工艺制备含氮高强度高耐磨性能的不锈钢,钢中的 $w[N]$ 可控制在0.45%~0.50%水平。章东海等^[36]利用AOD炉底吹氮气进行了氮合金化,合金化后不锈钢液的 $w[N]$ 达到了0.547%,对钢液进行LF精炼后制备出了 $w[N]$ 为0.68%的高氮奥氏体不锈钢。王书桓等^[37]自制了图5(a)所示高温高压反应釜冶炼高氮奥氏体不锈钢,通过控制熔炼压

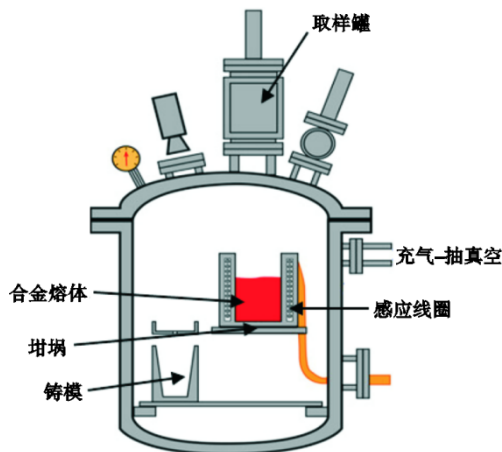


图 4 PIM 炉体结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the body structure of the pressurized induction furnace

力提高钢液中的氮含量,通过底吹氮气增加气液反应面积,强化熔池对流反应,解决氮扩散缓慢、分布不均等问题;并通过控制凝固压力,避免钢液中气体的逸出问题,成功制备出氮含量高、力学性能优异的高氮不锈钢,图 5(b)为高压底吹氮气冶炼高氮不锈钢的流程图。

2. 1. 4 加压电渣重熔

加压电渣重熔工艺(Pressurized Electroslag Remelting, PESR)制备高氮不锈钢是以电流通过高电阻炉渣时产生的大量热量为热源,电极(原料)在高温炉渣中被熔化,电极端面熔融的不锈钢液滴会通过高温炉渣进入到金属熔池中,最后被结晶器迅速冷却成不锈钢锭。此工艺在制备高氮奥氏体不锈钢的整个过程中要保证炉内高压并持续不断地向钢液中添加含氮合金,确保氮能够成功进入钢液,能够生产出氮含量较高的不锈钢,但 PESR 制备产

品需采用复合电极,这使得不锈钢的生产成本很高,且在生产过程中为了引入氮元素,不断添加含氮合金,氮元素的逸出会造成钢液沸腾,影响工序稳定性,此外,还需要配备复杂的控制系统,造成生产成本进一步提高,图 6 为加压电渣重熔炉体结构示意图^[38]。耿金鹏等^[39]研究了一种过饱和和高氮不锈钢 PESR 工艺,通过控制氮化物的添加、优化二次重熔,成功减少了氮化物的析出,确保了不锈钢组织的均匀性。Takahashi F 等^[40]采用 PESR 工艺制备 MnCrN 系高氮不锈钢并研究氮含量对高氮不锈钢冷加工性能的影响,指出高氮钢的强度随氮含量的增加而增加。Maruyama N 等^[41]研究了两种应用于医疗行业的高氮奥氏体不锈钢,对比氮气气氛下熔炼制备的高氮不锈钢与 RESP 工艺制备高氮不锈钢在模拟体液环境中的性能表现,发现 PESR 工艺制备的高氮不锈钢具有更加优异的抗疲劳性能。采用此工艺可制备出氮含量较高的高氮奥氏体不锈钢,且可通过两种方式减少氮气的逸出,一方面由于结晶器的存在,可实现高氮钢液快速凝固,通过快速凝固作用机制有效减少氮气逸出的时间;另一方面在凝固过程通过施加较高的氮气分压,进而封闭 δ -Fe 铁素体相区。在两种控氮机制的共同作用下抑制高氮钢液中氮的逸出,使得高氮不锈钢具有较高的氮含量,确保了材料力学性能、耐腐蚀性能的要求。

2. 1. 5 加压等离子弧熔炼

加压等离子弧熔炼(Pressurized Plasma Arc Melting, PARP)是利用等离子弧作为热源来熔化、重熔和精炼金属的冶炼方法。通过等离子弧将氮气电离为氮原子,从而加快熔体表面氮达到饱和的速度。但

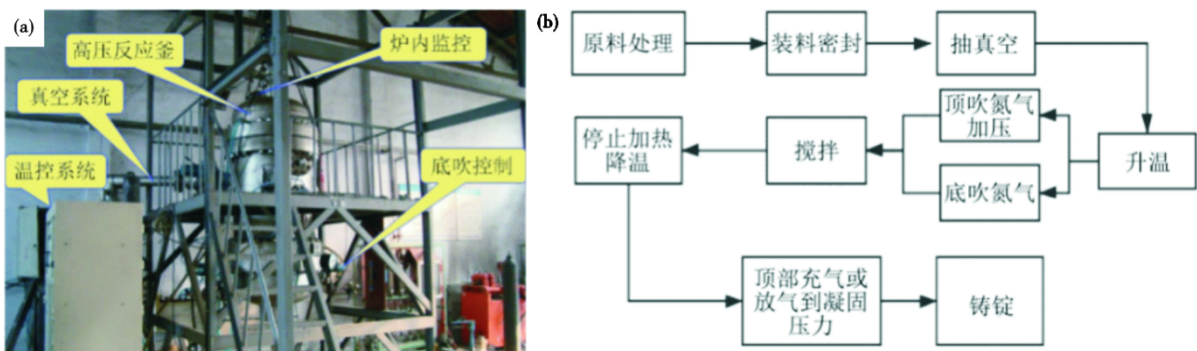


图 5 高氮不锈钢冶炼装备及流程图:(a)高温高压反应釜,(b)高压底吹氮气冶炼流程图

Fig. 5 Flow chart of high-nitrogen stainless steel smelting in high-temperature and high-pressure reactor and high-pressure bottom blowing: (a) high-temperature high-pressure reactor, (b) flowchart of smelting high-nitrogen steel with high-pressure bottom blowing nitrogen

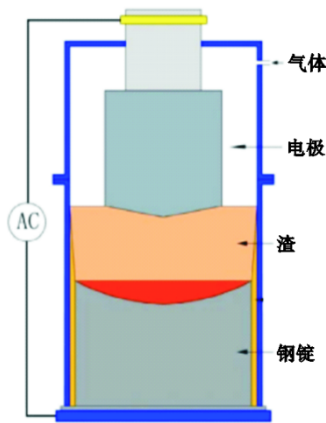


图 6 加压电渣重熔炉结构示意图

Fig. 6 Schematic diagram of pressurized electroslag remelting furnace structure

通过此种方法制备高氮不锈钢电能消耗量大,设备复杂,从而限制了其发展,图 7 为加压等离子弧熔炼炉体结构示意图^[42]。Pukasiewicz A G M 等^[43]利用 PARP 技术将高氮不锈钢表层的涂层进行了重熔处理,对涂层微观组织和耐蚀性能进行了研究,发现重熔能够去除涂层孔洞和氧化物夹杂物,有利于抗气蚀性能的提高。Tyufyaev A S 等^[44]采用加压等离子弧重熔工艺制备了牌号为 55Kh0G9N4 的高氮奥氏体不锈钢,不锈钢微观组织具有更加细小的晶粒尺寸,且力学性能有很大提升。采用 PARP 工艺时,等离子枪在提供热源的同时能够加速氮分子的电离,从而加快了氮溶解的速率,大幅缩短了冶炼的时间。同时,其凝固的过程是在高压环境下进行,高氮气分压能够使高氮不锈钢熔体凝固过程中 δ -Fe 铁素体相区封闭,有效减少氮的逸出,进而保证高氮不锈钢具有较高的氮含量水平。

基于上述概述,总结了大熔池法、加压感应熔

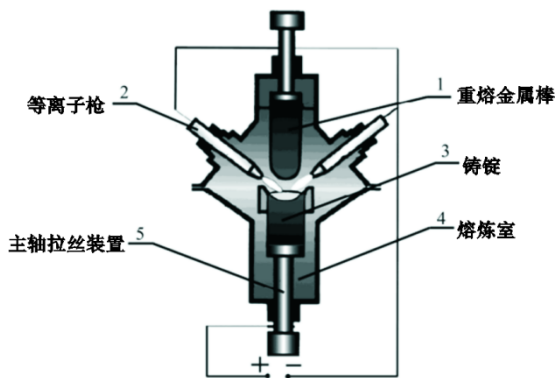


图 7 加压等离子弧熔炼炉体结构示意图

Fig. 7 Schematic diagram of the structure of the pressurized plasma arc melting furnace

炼、加压钢包氮气吹洗、加压电渣重熔、加压等离子弧的优缺点,结果见表 2。

表 2 熔炼技术对比
Table 2 Comparison of melting technologies

熔炼技术	优点	缺点
大熔池法	生产率高、耗电率低、成分均匀	设备复杂成本高、操作困难
加压感应熔炼	可精确控制氮含量、避免气孔的形成	高压存在危险、设备复杂成本高、无法脱氧脱硫
加压钢包氮气吹洗	底吹氮气产品成分均匀、产品近终成型	氮气利用率低、操作复杂、维护成本较高
加压电渣重熔	氮含量较高、适合大规模生产	需采用复合电极成本高、控制系统复杂、有时需要二次重熔
加压等离子弧熔炼	金属杂质少、无需添加含氮合金、氮含量较高	耗电率高、氮分布不均匀、设备复杂

2.2 粉末冶金法

粉末冶金法制备高氮奥氏体不锈钢主要包括两种工艺思路:(一)先制备高氮不锈钢粉末,后采取合适的烧结方法使粉末固结成型;(二)先压制成型获得所需形状尺寸的生坯,然后再通过调控渗氮工艺参数,实现烧结-氮化的协同,以获得理想氮含量、组织和性能,主要渗氮工艺有注射成型、高温气固渗氮法等,此工艺在制备多孔结构的高氮不锈钢时有较大优势。粉末冶金法制备高氮不锈钢的主要生产流程,如图 8 所示^[45]。其中,粉末冶金法制备高氮不锈钢粉末是指将原本氮含量很低或不含氮的不锈钢粉末通过熔炼或固态渗氮等方法,将氮固溶到不锈钢中或生成第二相沉淀在不锈钢中,制备方法主要包括机械合金化法、常压熔炼-高压氮气雾化法、等离子旋转电极雾化法、固态粉末渗氮等。

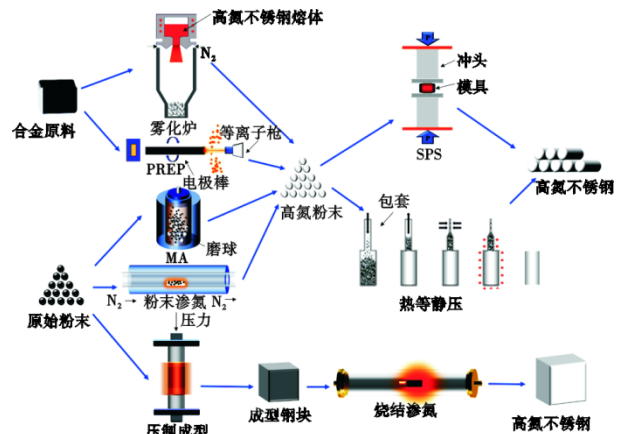


图 8 粉末冶金工艺流程图

Fig. 8 Powder metallurgy process flow chart

2.2.1 机械合金化

机械合金化法(Mechanical Alloying, MA)首先按照预先设计好的合金成分进行配重混合,然后将混合好的粉末放入高能球磨机中进行球磨,在球磨过程中金属粉末会与磨球反复激烈地进行碰撞、冲击,在此过程中金属粉末会反复冷焊、破碎,使得金属粉末吸附氮分子的表面积增大,从而加快粉末的渗氮,图9是粉末球磨过程的示意图^[46]。机械合金化在制备粉末时非常容易受到氧气的干扰,在球磨过程中为了减少氧化,需要预先对球磨罐进行真空处理,且在球磨过程中持续通入氮气。Tehrani F等^[47]采用MA法制备了纳米结构高氮奥氏体不锈钢,发现降低锰和增加氮含量,有利于耐点蚀当量PREN值的提高,提高不锈钢的耐腐蚀性能。Duan C Y等^[48]通过MA工艺制备出了Fe-Cr-Mn-N不锈钢粉末,并对球磨30 h后的不锈钢粉末烧结致密和淬火处理,制备了具备单一奥氏体相的高氮不锈钢, $w[\text{N}]$ 高达3.51%,相对密度为92%。Makhmutov T等^[49]通过MA工艺制备了16Cr-2Ni-Mn-Mo-xN高氮不锈钢粉末,发现随着合金化时间的延长,高氮不锈钢粉末的化学均匀性越好,成型后的高氮不锈钢在退火后抗拉强度达到了938.2 MPa。MA工艺能够实现高增氮效果的主要原因是氮在固态奥氏体相中的溶解度远高于在液态钢中的溶解度,无需经过 $\delta\text{-Fe}$ 铁素体相区,避免了氮气逸出的问题。此工艺生产出的高氮不锈钢粉末能够满足多种成型工艺的要求,但球磨过程中如何避免粉末易氧化的问题仍亟需进一步研究与解决。

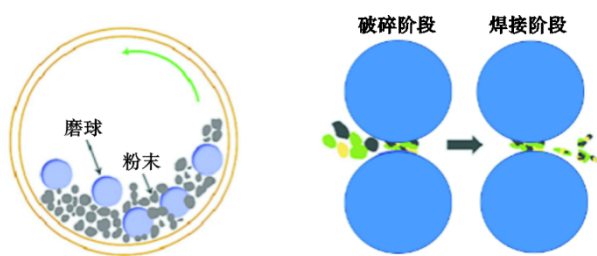


图9 球磨过程示意图

Fig. 9 Schematic diagram of ball-milling process

2.2.2 常压/高压熔炼-高压氮气雾化

常压/高压熔炼-高压氮气雾化是通过冶炼得到高氮不锈钢熔体后,在高压氮气射流的作用下高氮熔体直接雾化冷凝制备不锈钢粉末的方法,钢液经高压氮气流冲击后破碎成粒度不均匀的液滴,在表面张力

的作用下发生球化后温度迅速下降成为高氮不锈钢粉末。采用此工艺制备的高氮不锈钢粉末,球形度高、氧含量低且不存在成分偏析,具备大规模生产的能力。钟海林等^[50]采用常压熔炼-氮气雾化法制备了氧含量低、流动性好的高氮无镍奥氏体不锈钢粉末,粉末平均 $w[\text{N}]$ 高达0.736%。Ni G L等^[51]采用高压熔炼-高压氮气雾化法成功制备了FeCr17Mn11Mo3N不锈钢粉末,在不添加氮化合金的条件下 $w[\text{N}]$ 最高可达到0.402%,并明晰了不锈钢粉末增氮机制,高压氮气雾化过程及喷嘴结构示意图如图10所示。Boes J等^[52]在高压氮气环境下对不锈钢进行熔炼,后在1.6 MPa的气体压力下进行氮气雾化处理,制备出的粉末具有良好的流动性、均匀的粒度,粉末 $w[\text{N}]$ 达到了0.18%。该工艺能够实现粉末的高效控氮主要是通过快速冷却机制,在高压气流的冲击下高氮不锈钢熔滴快速冷却凝固,显著缩短熔滴凝固相变过程 $\delta\text{-Fe}$ 铁素体相区“过渡”时间,从而有效抑制氮析出及逸出行为,从而实现高氮熔体雾化冷凝过程“增氮-控氮”的高效协同。

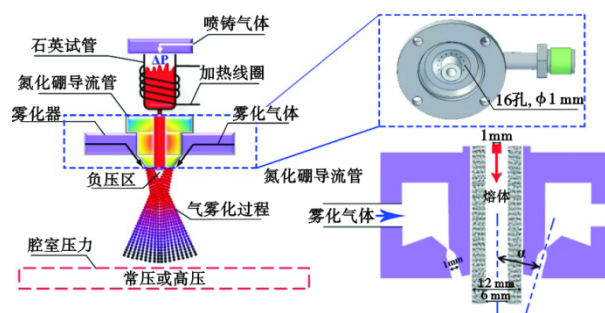


图10 高压氮气雾化过程及喷嘴结构示意图

Fig. 10 Schematic diagram of high-pressure nitrogen atomization process and nozzle structure

2.2.3 等离子旋转电极雾化法

等离子旋转电极雾化法(Plasma Rotating Electrode Process, PREP)是以等离子枪发出高温等离子体对高速旋转的自耗电极棒端面进行熔融,料棒端面的熔化层在离心力的作用下飞出,液滴在表面张力的作用下冷凝成球形金属粉末。等离子旋转电极设备的结构示意图和所制备的粉末形貌分别如图11(a)和(b)所示^[53-54]。采用等离子旋转电极雾化法制备的粉末球形度高、无空心粉末,满足热等静压、放电等离子烧结和增材制造等技术对高质量粉末的要求。赵霄昊等^[55]采用PREP设备制备了高氮不锈钢粉末,通过等离子枪将氮气电离成氮离子、

氮原子,电极端面在等离子枪的作用下逐渐熔化,最后依靠离心力的作用雾化成为高氮不锈钢粉末,制备出的粉末氮含量高、纯净度好、流动性强。Shang F等^[56]通过PREP工艺制备了UNS S32707双相不锈钢粉末,制备出的高氮不锈钢粉末球形度高,平均粒度均匀, $w[\text{N}]$ 达到了0.36%。等离子旋转电极雾化法与氮气雾化法的增氮原理相同,均为通过含氮液滴的急速冷却实现将氮保留在钢液中,急速的冷却速度使得 $\delta\text{-Fe}$ 铁素体相的作用区间大幅减小,减少了氮气的逸出。两种工艺均能制备出球形度高,氧含量低的高质量高氮不锈钢粉末。

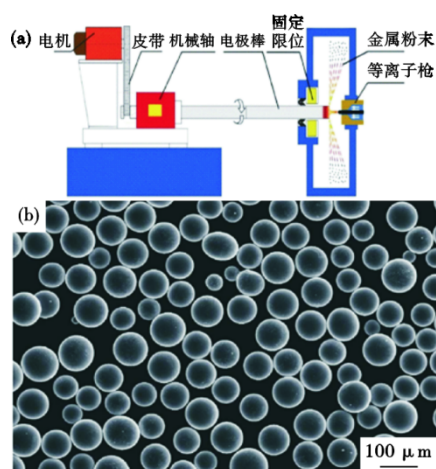


图 11 等离子旋转电极雾化设备的结构示意图(a)及粉末 SEM图(b)

Fig. 11 Schematic diagram of the structure of the PREP equipment (a) and SEM diagram of the powder (b)

2.2.4 固态粉末渗氮法

固态粉末渗氮法是一种在较低温度下对粉末进行渗氮的方法,因为氮在固态奥氏体相中的溶解度远大于氮在钢液中的溶解度,采用固态粉末渗氮法能够得到更高的氮含量,是提高不锈钢粉末氮含量的有力手段之一。烧结渗氮法是指原始粉末置于氮气环境下进行渗氮,通过气固反应来提高粉末中的氮含量,在增氮过程中要避免氧元素的干扰,氧元素会造成金属氧化物的形成,导致成型后的不锈钢力学性能降低。因此,在渗氮前需尽可能地排尽炉内的氧气。Hu L等^[57]使用图 12 所示管式炉^[58](结构示意图),在氮气-氢气混合保护气氛下,通过固态粉末渗氮工艺成功制备了FeCrMnN高氮无镍奥氏体不锈钢粉末,成型后的高氮不锈钢 $w[\text{N}]$ 达到2.62%,屈服强度最高为1 111 MPa。此外,固态粉末渗氮法还包括旋转炉渗氮法和流态化床渗氮法,

旋转炉渗氮法是利用氨气在加热过程中分解出的活性氮原子进行增氮,这些氮原子会被吸附在不锈钢粉末表面,在不锈钢粉末的表层形成氮化层,并持续向不锈钢粉末的内部扩散,采用此技术制备出的高氮不锈钢粉末颗粒细小均匀、氮含量高,是制备高质量粉末的有效手段,但采用其制备粉末会导致氧含量增加,进而导致高氮不锈钢成型后含有金属氧化物第二相粒子,使不锈钢的综合性能降低,在一定程度上限制了其发展,旋转炉结构示意图如图 13 所示^[59]。流态化床渗氮工艺是利用氮气让固体颗粒处于悬浮状态,从而增大气体与固态粉末的接触面积,可以充分地混合和传热,通过气固相反应实现粉末的高效增氮。Moyer K A等^[60]以不同的压力在氮气气氛下,在流态化床反应器内对不锈钢粉末进行渗氮,将原始粉末的 $w[\text{N}]$ 从0.02%提升到了0.66%。这三种制备工艺均是利用了氮在固态奥氏体中溶解度更高的原理,通过提高气固相反应实现粉末的快速氮化,根据典型高氮不锈钢溶解度曲线可知,固态粉末渗氮处于氮溶解度最高的奥氏体相区,因此,固态渗氮法能够实现更加高效的渗氮,制备出的粉末具有更高的氮含量和更加优异的性能。

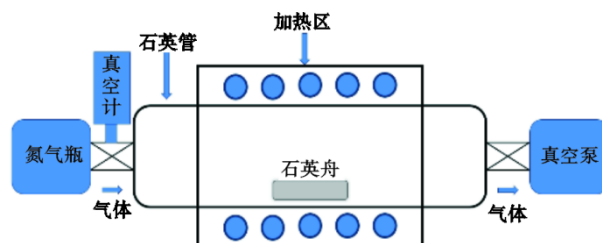


图 12 管式炉结构示意图

Fig. 12 Schematic diagram of tube furnace structure

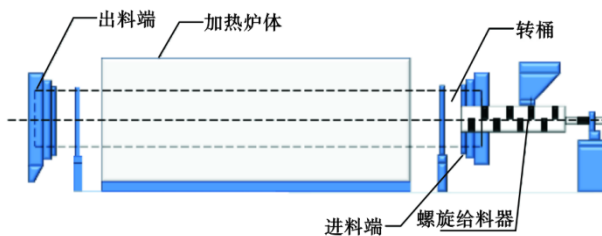


图 13 旋转炉结构示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the structure of the rotary furnace

上述不同工艺所制备的高氮不锈钢粉末,粉末质量及粉末特性存在较大区别,这决定了其可适用于不同的粉末成型工艺。表 3 列出了几种高氮不锈

钢粉末制备方法的特点优势及存在的不足。

表 3 粉末制备技术对比

Table 3 Comparison of powder preparation technologies

工艺方法	特点及优势	存在的不足
机械合金化	工艺简单生产、成本低、可在室温下制备出高氮含量的不锈钢粉末	在粉末氮化过程中,粉末的氧化问题难以避免、易生成金属氧化物
常压/高压气体雾化	制备出的金属粉末氧含量低、球形度高、粒度细小且在快速冷凝机制下获得了高氮含量	粉末粒度分布不均匀、氮含量精确控制程度较低
等离子旋转电极雾化	在离心力与快速冷凝机制的联合作用下,制备出的不锈钢粉末球形度高、流动性好、无空心粉末,满足高品质粉末的要求	生产工艺复杂、粒度分布不均匀且平均粒度较大、成本较高
固态粉末渗氮	利用固态奥氏体相溶解度更高的机制,在较低温度下能够获得更高的氮含量	氮化后的金属粉末氧含量高、生成的金属氧化物会导致成型后产品力学性能不佳

2.3 粉末的成型

粉末冶金法制备高氮奥氏体不锈钢的方式有两种:先制备高氮不锈钢粉末,通过机械合金化、旋转等离子雾化等方式,然后再将制备好的高氮不锈钢粉末通过热压烧结、热等静压、等离子烧结等方式实现材料的成型致密化;将不锈钢粉末先压制成型需要的形状和尺寸,然后再通过烧结渗氮,调控烧结工艺参数来达到目标氮含量。直接压制成型的工艺有:冷压成型-烧结、金属粉末注射成型技术等。

2.3.1 热等静压成型

热等静压成型工艺(Hot Isostatic Pressing, HIP)是通过加热和加压两种方式对不锈钢粉末进行成型致密,首先将不锈钢粉末放入包套内进行抽真空处理,其次向热等静压设备中充入氮气等加压介质,在高温下氮气会持续膨胀,膨胀的气体会对装有不锈钢粉末的包套施加各个方向同等的力,从而使不锈钢粉末烧结致密化,热等静压工艺流程图如图 14 所示^[45]。Romanczuk E 等^[61]将机械合金化制备的高氮不锈钢粉末进行了 HIP 处理,在 1 150 °C 下成型的高氮不锈钢的致密度高达 96%,极限抗拉强度达到 935 MPa,与 316 不锈钢相比表现出良好的耐腐蚀性能。Sawford M 等^[62]利用氮气雾化法制备出了双相高氮不锈钢粉末,随后利用 HIP 技术将双相不锈钢粉末成型,成型后的不锈钢力学性能优异,其屈服强度高达 641 MPa,与其他传统成型工艺制

备的产品相比,具有更加优异的力学性能。但 HIP 工艺在制备高氮不锈钢产品方面仍存在较多问题,诸如粉末材料必须预先包套处理、烧结过程存在粗化氮化物析出、工艺设备较复杂、成型产品尺寸及形状受限等,限制了该工艺在高氮不锈钢制备上的发展与应用。

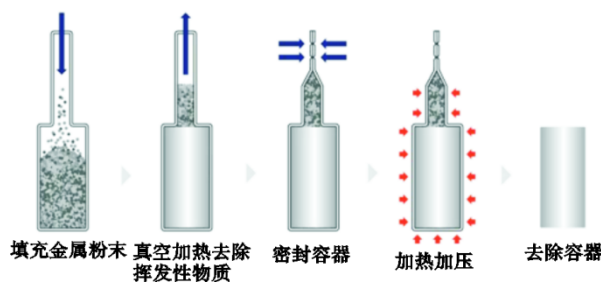


图 14 HIP 工艺流程示意图

Fig. 14 Schematic diagram of HIP process flow

2.3.2 放电等离子烧结

放电等离子烧结工艺(Spark Plasma Sintering, SPS)是通过加热与加压的共同作用对粉末进行成型致密化。将含氮不锈钢粉末装置于石墨坩埚中,通过对不锈钢粉末通电,使粉末在电流作用下发热,在热源与压力的共同作用下,实现高性能材料的成型致密化。放电等离子烧结具有升温速度快、成型时间短等优势,是粉末冶金制备高氮不锈钢的重要成型工艺,放电等离子烧结设备结构示意图如图 15 所示^[57]。Park J 等^[63]采用球磨和 SPS 烧结工艺制备了 AISI 4340 钢,并研究了其微观组织和力学性能,制备的高氮不锈钢平均晶粒尺寸小于 10 μm,屈服强度高达 1 953 MPa。采用 SPS 烧结工艺能够在更低的温度下实现更高的致密度,Xu Z W 等^[64]通过 SPS 技术制备出了全奥氏体相的高氮不锈钢,并与普通烧结工艺制备的高氮不锈钢进行对比,发现使用 SPS 技术的试样在烧结温度降低 300~500 K 的情况下实现了相似的致密化程度。Hu L 等^[65]通过 SPS 成型技术对不同氮化温度下的高氮奥氏体不锈钢粉末进行成型,并研究成型后高氮不锈钢的力学性能和组织结构,发现随着氮化温度的升高,高氮不锈钢力学性能有所提高,并确定了 SPS 技术制备出高氮奥氏体不锈钢具有优异力学性能主要的强化机制为晶界强化和固溶强化。

2.3.3 注射成型

金属注射成型(Metal Injection Molding, MIM)是一种粉末近终成型技术,包括喂料的制备、注射成

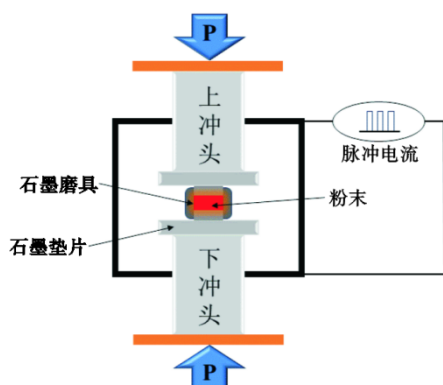


图 15 SPS 设备示意图

Fig. 15 Schematic diagram of discharge plasma sintering equipment

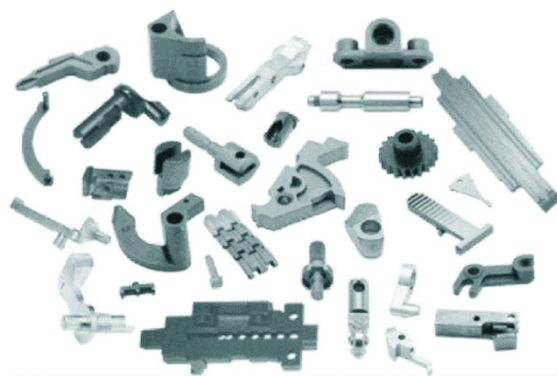


图 16 MIM 成型器件

Fig. 16 MIM molding device

型、脱脂和烧结等工艺,金属的注射成型技术起源于陶瓷的注射成型工艺。目前,该项技术广泛应用于电子设备、医疗化工、航空航天、机械军工等领域,图 16 为通过 MIM 技术制备的产品^[66]。研究表明粘结剂的种类、烧结温度和烧结时间等因素会对 MIM 成型高氮不锈钢的性能产生一定的影响。Castro L 等^[67]研究了两种不同粘结剂对 MIM 工艺制备高氮不锈钢性能的影响,发现合适浓度的粘结剂能够减小不锈钢的孔隙率,提高高氮不锈钢的力学性能,且成型后高氮不锈钢在 NaCl 溶液中表现出良好的耐腐蚀性能。Huang M S 等^[68]研究了 3 种聚合物对不锈钢力学性能的影响,HDPE 在流动性稳定性和致密性都表现最好,对高氮不锈钢的各项性能均有不同程度的提高。Cui D W 等^[69]采用 MIM 技术制备出了 0Cr17Mn11Mo3N 奥氏体不锈钢,通过优化烧结工艺,不锈钢的相对密度达到 99%, $w[\text{N}]$ 高达 0.78%,经固溶处理后,不锈钢的屈服强度达到 580 MPa。Huang C C 等^[70]研究了烧结温度和时间对 MIM 制备的高氮不锈钢氮含量、组织和性能的影响,发现随着烧结温度的增加,不锈钢致密度逐渐增加,但氮含量却有所降低,在 1 200 °C 下烧结 2 h 后,获得了最佳的屈服强度和抗拉强度,分别为 1 087、1 113 MPa。MIM 工艺在脱脂阶段会去除掺杂的粘结剂,从而生成许多空隙通道,这些空隙加大了氮与粉末颗粒的接触面积,缩短了氮的扩散距离,减少了渗氮时间,使氮的分布更加均匀,同时该工艺利用了氮在固态奥氏体相中氮溶解度更大的原理,避免了传统熔炼法氮气逸出的难题,是目前高氮不锈钢近终成型使用最广泛的工艺之一。

2.3.4 热压烧结

热压烧结是通过加热加压的方式将粉末烧结

成型的工艺,具备设备简单、成型后产品致密度高等优势。热压烧结过程中要严格控制真空度,真空度过高会导致氮元素的逸出和损失,使不锈钢的氮含量降低。陶宇等^[71]将等离子旋转电极工艺生产的高氮不锈钢粉末利用热压烧结工艺进行了成型致密制备出了 35CrMoV 不锈钢,不锈钢的致密度可达 99%, $w[\text{N}]$ 达 0.1%。孙崇锋等^[72]采用机械合金化、热压烧结制备出了超细晶奥氏体不锈钢并对不锈钢的组织进行了研究,球磨 16 h 的高氮不锈钢粉末在 900 °C 温度、200 MPa 压力下热压烧结后,其晶粒尺寸为亚微米级。该工艺在持续的压力下能够得到更加致密的组织,又因其在固态下进行烧结,可以有效减少原始粉末中氮气逸出,但该工艺无法对材料进行二次渗氮,必须在制备粉末的过程中进行有效的增氮。

2.3.5 冷压成型-烧结

冷压成型-烧结是通过压力将粉末成型后进行烧结的一种方法。将原始粉末与粘结剂按照配比进行混合,混合后通过压力机对混合好的粉末进行压制成型,成型后进行高温渗氮。烧结过程的工艺参数会对高氮不锈钢的氮含量产生一定的影响,合理的工艺参数有助于高氮不锈钢氮含量和力学性能的提高。Yu W L 等^[73]采用冷压成型高温烧结工艺制备高氮不锈钢,首先将不锈钢粉末与粘结剂混合,在 400 MPa 的压力下冷压成型后进行烧结渗氮,然后进行固溶处理成功制备出高氮不锈钢,并通过改变氮分压、烧结温度、保温时间等工艺参数,找到了最优的工艺参数,不锈钢 $w[\text{N}]$ 最高达 4.02%。Garcia-Cabezon C 等^[74]采用机械合金化的方法制备高氮不锈钢粉末后,采用冷压成型-烧结工艺对不锈钢粉末进行烧结致密化,并采取两种不同的冷却方式对其进行冷却处理,对成型后的不锈钢进行了耐

腐蚀性能测试,发现水冷后的高氮不锈钢具有更加优异的耐腐蚀性能,图 17 为机械合金化+冷压成型-烧结制备高氮不锈钢的工艺流程图。Duan C Y 等^[48]将机械合金化法制得的不锈钢粉末通过冷压成型工艺成型,在 1 250 °C 下烧结两小时后得到了 $w[\text{N}]$ 为 3.51% 的高氮不锈钢。冷压成型工艺在获取高氮不锈钢工艺上有较大优势,冷压成型在使用原本含氮粉末的基础上,可继续在烧结过程中对金属进行氮化,且粘结剂在高温的作用下会在钢中留下无数空隙,扩大了氮与不锈钢的接触面积,有利于氮元素的渗入,且此工艺是在较高氮溶解度的奥氏体相区进行的渗氮,不经过氮溶解度较低的 δ -Fe 铁素体相区,可有效避免氮气的逸出。

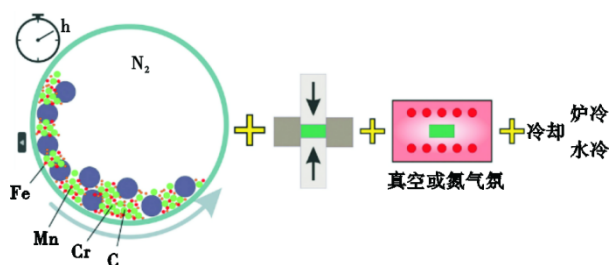


图 17 机械合金化+冷压成型-烧结制备工艺流程图

Fig. 17 Mechanical alloying + cold press moulding - sintering preparation process flowchart

粉末冶金法具有设备简单,操作方便,生产成本低等优点,相较于高压熔炼等方法,粉末冶金法能够获得更加细小的晶粒组织,起到细晶强化的作用,且粉末冶金法能够方便安全地获取更高的氮含量,且随着氮含量的提高,不锈钢基体会出现细小第二相沉淀, CrN 和 Cr_2N 相的析出能够起到沉淀强化和弥散强化的作用,使不锈钢具有更加优异的力学性能。

2.3.6 增材制造

增材制造技术(Additive Manufacturing, AM)是利用电脑 3D 模型“自下而上”、“逐层累加”来制造实体零部件近终成型的技术。增材制造技术能够制造传统工艺无法制造的复杂形状的零部件、提高产品的整体性能,并能够解决传统制造存在的材料浪费问题。目前,增材制造技术在航空航天、汽车制造、医疗器械等领域有着广阔的应用前景。增材制造主要有以下四种工艺:(1)选择性激光烧结(Selective Laser Sintering, SLS);(2)电子束熔化(Electron Beam Melting, EBM);(3)沉积成型(Electrochemical

Deposition Manufacturing, EDM);(4)选择性激光熔化(Selective Laser Melting, SLM)。Chen Y 等^[75]通过激光增材制造制备出了 $w[\text{N}]$ 为 0.12% 的不锈钢,该钢具有优异的延展性和耐腐蚀性,屈服强度接近 1 GPa。Wu T L 等^[76]利用线粉混合快速成型增材制造技术制备了高氮奥氏体不锈钢,材料的极限抗拉强度在固溶强化和细晶强化的共同作用下达到了 1 014 MPa。相较于传统生产高氮不锈钢的工艺流程,增材制造技术的出现,必然会加快高氮奥氏体不锈钢的发展,有望成为高性能高氮不锈钢产品高效制备的方式之一。综上所述,对高氮奥氏体不锈钢的制备工艺进行总结,各工艺优缺点的对比见表 4。

表 4 高氮不锈钢制备不同工艺对比

Table 4 Comparison table of different processes for the preparation of high-nitrogen stainless steel

制备方法	特点及优势	存在的不足
熔铸法	通过加压、添加氮化物等方式进行增氮、适合大规模生产	氮气的逸出形成气孔,导致力学性能降低、氮分布不均匀
粉末冶金法	工艺灵活,可采取不同的手段制备粉末、成型工艺多样、晶粒细小、析出物尺寸小、可制备复杂形状零件	易引入杂质元素氧,在成型时生成第二相氧化物、成本高
增材制造	可根据 3D 模型设计各种复杂零件、生产效率高、可制备复杂零部件	在制备精密器件时对高氮粉末质量要求较高、粉末成型与“控氮-固氮”的协同调控机制尚不明晰

3 高氮奥氏体不锈钢的强化机制

高氮奥氏体不锈钢中合金元素氮主要通过发挥固溶强化、细晶强化、应变硬化、沉淀强化等强化机制来改善材料的性能。

3.1 氮元素的固溶强化作用

氮的固溶强化作用是指在高氮奥氏体不锈钢中的氮原子占据面心立方晶格的八面体间隙位置,从而引起晶格畸变,使得材料的强度大幅度提升。高氮不锈钢的固溶处理是将试样加热至一定温度并保温一定时间后进行水淬,可将氮化物析出粒子再次固溶到奥氏体中,从而改善高氮不锈钢的力学性能。陈海涛等^[77]研究了氮含量对 316LN 奥氏体不锈钢力学性能的影响,添加氮化铬铁将 316LN 不锈钢精炼后,加工成棒材后进行固溶处理,再进行拉伸实验,结果表明,氮含量的提高有助于提升钢的抗拉强度和屈服强度,每增加 0.01% 的 $w[\text{N}]$, 316LN 的抗拉强度和屈服强度分别提升 9 MPa 和 7 MPa 左右。Odnobokova M V 等^[78]研究发现具有较高氮含量的

不锈钢经固溶强化后获得了更高的屈服强度,氮元素的固溶强化作用明显。翁建寅等^[79]以 18Cr14Mn3Mo 钢为原始材料,通过 50 kg 真空增压感应炉冶炼+电渣重熔制备了高氮不锈钢,将不锈钢在 1 250 °C 退火 10 h 后,再在 1 100 °C 下固溶处理 1 h,力学性能检测结果表明随着氮含量的增加,高氮不锈钢的力学性能得到大幅度提高,证明了氮的固溶强化作用。Cui B 等^[80]分析了氮含量对焊接接头组织的影响,研究发现焊缝中氮含量的增加使铁素体的生长受到了限制,焊缝的平均硬度也随着氮含量的增加而提高,这说明随着氮含量的增加,固溶强化的效果不断增强。

3.2 氮元素的细晶强化作用

细晶强化是指通过细化晶粒尺寸来提高材料强度的方式,高氮不锈钢在再结晶过程中氮化物第二相粒子会抑制奥氏体晶粒的长大,从而有效降低晶粒尺寸,提高晶界面积,进而达到增强高氮不锈钢强度、改善韧性的目的。晶粒尺寸对高氮奥氏体不锈钢强度的影响可以用 Hall-Petch 关系式进行表述,关系式为:

$$\sigma = \sigma_0 + K \cdot D^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中, σ_0 为初始强度, MPa; D 为晶粒直径, μm ; K 为与晶格类型、弹性模型、位错分布及位错钉扎程度有关的系数, $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 。

Hall-Petch 系数会随氮含量的增加而增大,从而提高高氮不锈钢的力学性能。Wang Y 等^[81]分析了氮含量对高氮不锈钢力学性能和 Hall - Petch 系数的影响,发现 $w[\text{N}]$ 从 0.008% 上升至 0.34%, K 值也从 363 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$ 上升到 1 895 $\text{MPa} \cdot \mu\text{m}^{1/2}$, 细晶强化对钢的屈服强度贡献了 163 MPa。氮在不锈钢热处理过程中能够促进再结晶形核,进而细化晶粒,从而提高高氮不锈钢的性能。宁小智等^[82]研究了氮对高氮不锈钢硬化和软化特性的影响,晶粒的尺寸随着氮含量的增加逐渐细化,晶粒尺寸随着氮含量的增加能够降低到 10 μm 以下。在热处理过程中长的热处理时间会使原本是氮化物第二相析出物的尺寸不断减小,在再结晶过程中这些弥散细小的氮化物便会进一步阻碍晶粒的长大,进而达到细晶强化的效果。Talha M 等^[83]对氮和冷加工对生物医学含氮无镍奥氏体不锈钢微观结构的影响进行了研究,对 2 种不同氮含量的不锈钢 20% 冷变形后退火处理,发现处理后的平均晶粒尺寸与氮含量有关,氮含量越高晶粒尺寸越小,强度也越高。

3.3 氮元素的应变硬化作用

氮元素的应变硬化作用主要发生在冷变形过程中,且随着形变量的增加变形机制也会随之改变。随着应力的增加,变形机制会从低应力下的平面滑移转变为高应力的孪晶,这是高氮奥氏体不锈钢应变硬化提升的主要原因。Shao C W 等^[84]研究了 18Cr18Mn0.63N 高氮无镍奥氏体不锈钢在不同应力幅度下的拉伸疲劳行为和微观组织的演变,发现在低应力幅度下,材料微观结构主要由平面滑移位错结构组成;在高应力幅度下,材料微观结构主要由平面滑移位错结构和变形孪晶结构组成。Molnár D 等^[85]研究了三种不同氮含量的高氮不锈钢不同应变速度下的变形机制,发现氮含量较低的应变硬化曲线逐渐降低,而高氮含量的不锈钢的曲线相对平稳,氮形成了短程有序,进而提高了高氮不锈钢的力学性能。高氮奥氏体不锈钢在较低的变形过程中位错密度会持续增加,并在晶界处不断堆积,导致位错之间的相互阻碍力更大,且阻碍效应更加频繁,加之氮的存在使得堆垛层错能大幅度降低,还会形成短程有序,因此,高氮不锈钢的强度会随变形而不断提高。Astafurova E G 等^[86]研究了高氮不锈钢钒合金化后的低温性能,发现钢的应变硬化与微观结构有关,随着温度的降低,孪晶与平面滑移将被激活,实验钢的应变硬化便会增强,在 77 K 下两种实验钢均呈现窝韧断裂,延展性能优异。Narkevich N 等^[87]研究了低温对高氮不锈钢拉伸和冲击性能的影响,当实验温度从 -80~20 °C 降低到 -196 °C 时,实验钢的韧性达到了常温下的 30%。

3.4 氮元素的沉淀强化作用

氮在高氮不锈钢基体中能够形成稳定的氮化物 CrN 和 Cr_2N , 与此同时,碳也能够不锈钢基体中以碳化物形式析出,这些氮化物和碳化物如果以细小的第二相颗粒弥散地分布在不锈钢的基体中,则能够阻碍位错运动、抑制晶粒的生长,进而显著提高钢的强度,但碳元素的引入会导致高氮不锈钢耐腐蚀性能的降低,因此需要尽量降低碳含量。Kartik B 等^[88]研究了时效处理对高氮不锈钢微观组织及力学性能的影响,发现在时效初期高氮奥氏体不锈钢组织中会出现大量离散的球形氮化物,使得不锈钢的强度和硬度均得到提升。Wang Y 等^[89]以 18Mn18Cr0.6N 为原料,在 70% 冷轧和 800 °C 下退火后分析不锈钢的微观组织,发现组织中有大量的异常分散的细球状氮化物沉淀,屈服强度提升

了 228 MPa,证明了氮化物对钢力学性能的增益效果。这是由于氮化物抑制了晶粒的生长,阻碍平面滑移造成的。张云飞等^[90]研究了时效处理对高氮不锈钢力学性能的影响,发现随着时效温度和时效时间的增加,试验钢的显微硬度呈现出先增加后降低的趋势。当位错运动遇到这些细小弥散的第二相粒子时就会受到阻碍,起到沉淀强化的作用,导致钢的显微硬度显著提高。

4 结论与展望

我国关于高氮奥氏体不锈钢的研究发展起步较晚,与日本、保加利亚、瑞士、奥地利等国家相比,仍存在较大差距。文章从高氮奥氏体不锈钢的国内外发展现状、制备工艺、氮在钢中的强化作用机理进行了归纳总结,在已有的理论上发现以下问题,并对高氮奥氏体不锈钢的发展进行了展望。

(1)熔铸法作为目前工业化生产高氮不锈钢的主要方式,但在渗氮水平及其精准调控方面仍存在短板。常压下很难实现钢中高氮含量的要求;相比之下加压熔铸法虽能实现熔体显著增氮,但在冶炼尤其是铸造过程中需要高的氮气压力,对高压冶炼设备及高压熔铸工艺提出了更多的挑战。

(2)粉末冶金工艺制备高氮不锈钢具有工艺灵活、节约材料,材料晶粒组织细小、元素分布均匀等特性,同时能够显著提高钢中氮含量及材料力学性

能,但在粉末氮化烧结过程中存在氮化物析出-粗化等问题,且亲氧性元素易发生氧化,生成金属氧化物而降低材料韧性。此外,金属基体表面氧化形成氧化物薄膜会影响渗氮反应的继续进行,由此可见,粉末冶金工艺制备高氮不锈钢过程中材料的“增氮-控氮-固氮”水平、控氧水平及其调控机制亟待进一步深化研究。

(3)以廉价合金元素氮代替战略资源镍有利于降低高氮奥氏体不锈钢生产成本且能显著提升材料综合性能。但目前高氮不锈钢中氮元素的强化作用机理仍不够明确,尚缺乏氮强化机理体系与不同性能需求的配合机制,需要进一步加强元素成分类别、材料制备及后处理工艺等因素对高氮不锈钢中氮强化作用机理及调控机制的相关研究。

(4)目前高氮奥氏体不锈钢依然不能实现规模化、低成本生产,如何实现低成本高性能高氮不锈钢构件的高效制备是目前影响其进一步发展与应用的主要问题之一。在诸多材料制备工艺中,增材制造技术因具备节约材料、生态洁净、性能均匀等优势,同时可以实现结构精细、复杂产品和特定一体化、轻量化部件的个性化直接制造,还能有效解决合金元素和组织偏析等问题,进而赋予产品特定的结构/功能一体化特性,有望为未来高氮奥氏体不锈钢的发展提供新的工艺理念、制备思路与更广泛的应用方向。

参考文献

- [1] 王宇,彭翔飞,李俊,等. 高氮奥氏体不锈钢强韧化及抗弹性能研究进展[J]. 钢铁, 2022, 57(1): 28-38.
- [2] 王书桓,郭建龙,赵定国,等. Cr12N高氮钢冶炼过程中氮的控制[J]. 钢铁研究学报, 2014, 26(11): 16-19.
- [3] Park S J, Kim K S, Kang J H, et al. Effects of carbon and nitrogen on Hall - Petch relationship in austenitic stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022, 19: 2960-2964.
- [4] Kim D W, Kwon D Y, Kang J H. Strengthening of high nitrogen austenitic stainless steel by Nb addition[J]. Materials Characterization, 2024, 209: 113776.
- [5] Andrew J H. Nitrogen in iron [J]. Carnegie Scholarship Memoirs, 1912, 3: 236-245.
- [6] Wada H, Pehlke R D. Nitrogen solution and titanium nitride precipitation in liquid Fe-Cr-Ni alloys[J]. Metallurgical Transactions B, 1977, 8(2): 443-450.
- [7] Makhmutov T, Razumov N, Kim A, et al. Microstructure and mechanical properties of high-nitrogen 16Cr-2Ni-Mn-Mo-xN stainless steel obtained by powder metallurgy techniques [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 30: 768-772.
- [8] Zhou R, Northwood D O, Liu C. On nitrogen diffusion during solution treatment in a high nitrogen austenitic stainless steel[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2020, 9(2): 2331-2337.
- [9] Speidel M O. Nanograin size, high-nitrogen austenitic stainless steels [J]. International Journal of Materials Research, 2022, 94(6): 719-722.
- [10] Cheng B S, Wei F X, Teh W H, et al. Ambient pressure fabrication of Ni-free high nitrogen austenitic stainless steel using laser powder bed fusion method [J]. Additive Manufacturing, 2022, 55: 102810.
- [11] Antikainen A, Jokiahio T, Lagerbom J, et al. Nitrogen alloyed austenitic Ni-free stainless steel for additive manufacturing [J]. Powder Metallurgy, 2024, 67(2-3): 98-109.
- [12] Tochio L A, Gabriel A H G, Terada M, et al. Powder bed fusion of high-Mn-N Ni-free austenitic stainless steel: Achieving low porosity and high mechanical strength through process parameter selection [J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2024, 131(3): 1377-1396.
- [13] Li H B, Jiang Z H, Cao Y, et al. Fabrication of high nitrogen austenitic stainless steels with excellent mechanical and pitting corro-

- sion properties[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2009, 16(4): 387-392.
- [14] 王文革, 邹兴政, 王宏, 等. 一种新型医用高氮无镍不锈钢的生物相容性研究[J]. *功能材料*, 2013, 44(16): 2362-2366.
- [15] 宁小智, 邢长军, 雍岐龙, 等. 氮含量对无镍奥氏体不锈钢平衡相转变的影响[J]. *中国冶金*, 2019, 29(12): 51-54+74.
- [16] Yang C T, Wang Q F, Ren Y B, et al. Corrosion behavior of high nitrogen nickel-free austenitic stainless steel in the presence of artificial saliva and *Streptococcus mutans*[J]. *Bioelectrochemistry*, 2021, 142: 107940.
- [17] Wang G H, Jiang Y Q, Guo C A. Effect of nitrogen content on the corrosion resistance of high-nitrogen austenitic stainless steel for nonmagnetic drill collar in a harsh service environment[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2022, 17(6): 220656.
- [18] 张玉祥, 王任甫, 张由景, 等. 23Cr-14Ni 高氮奥氏体不锈钢 σ 相析出行为[J]. *材料工程*, 2022, 50(11): 135-144.
- [19] Wang Y Q, Hu C J, Tian K, et al. Excellent ductility of an austenitic stainless steel at a high strength level achieved by a simple process[J]. *Materials & Design*, 2024, 239: 112796.
- [20] Jia Z P, Guan X J, Wang D Q Q, et al. A novel surface grain boundary engineering approach to improving corrosion resistance of a high-N and Ni-free austenitic stainless steel[J]. *Corrosion Science*, 2024, 233: 112110.
- [21] Li S, Zhang C S, Lu J P, et al. A review of progress on high nitrogen austenitic stainless-steel research[J]. *Materials Express*, 2021, 11(12): 1901-1925.
- [22] 崔大伟, 曲选辉, 李科. 高氮低镍奥氏体不锈钢的研究进展[J]. *材料导报*, 2005, 19(12): 64-67+71.
- [23] 金青林, 汪洋, 曹磊, 等. 糊状区渗氮对 Cr10Mn9Ni0.7 合金氮含量及凝固相变过程的影响[J]. *材料导报*, 2018, 32(4): 579-583.
- [24] Shen C F, Jiang X Y, Liu H, et al. Experiment research and thermodynamic calculation of nitrogen solubility in austenitic stainless steel [C]// 高氮钢国际会议论文集. 2006: 408-414.
- [25] Sun S C, Wei S F, Wang G Y, et al. The synthesis and electrochemical behavior of high-nitrogen nickel-free austenitic stainless steel[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2014, 23(11): 3957-3962.
- [26] 高鹏, 贺蒙, 蔡葆昉, 等. 海洋工程紧固件用 0Cr20Mn18Ni0.8 高氮奥氏体不锈钢的性能[J]. *机械工程材料*, 2017, 41(8): 70-74.
- [27] Han P W, Zhang G H, Chu S J. Nitrogen solubility in Mn - Si - Fe melts[J]. *ISIJ International*, 2017, 57(4): 764-766.
- [28] 李花兵, 姜周华, 申明辉, 等. 氮气加压熔炼高氮钢技术的研究进展[J]. *中国冶金*, 2006, 16(10): 9-13.
- [29] Rashev T. Development of laboratory and industrial installations for one stage production of HNS[J]. *Materials and Manufacturing Processes*, 2004, 19(1): 31-40.
- [30] Pitkälä J, Holappa L, Jokilaakso A. Nitrogen control in production of N-alloyed stainless steels in AOD converter: Application of sieverts' law[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2024, 55(1): 524-536.
- [31] Feng H, Li H B, Xia L F, et al. A promising pressurized duplex manufacturing route of high nitrogen stainless steel[J]. *Steel Research International*, 2023, 94(10): 2200321.
- [32] Feng H, Li H B, Jiang Z H, et al. Designing for high corrosion-resistant high nitrogen martensitic stainless steel based on DFT calculation and pressurized metallurgy method[J]. *Corrosion Science*, 2019, 158: 108081.
- [33] Takahashi F, Momoi Y, Kajikawa K, et al. Nitrogen solubility and rate of nitrogen absorption and desorption in high Cr steel under pressurized atmosphere[J]. *Tetsu-to-Hagane*, 2011, 97(10): 525-531.
- [34] Ahmed A, Ghali S N, Eissa M, et al. Influence of partial replacement of nickel by nitrogen on microstructure and mechanical properties of austenitic stainless steel[J]. *Journal of Metallurgy*, 2011, 2011(1): 639283.
- [35] Milyuts V G, Tsukanov V V, Kalinin G Y, et al. Assimilation of high-strength austenitic corrosion resistant nitrogen-containing steel melting technology using large-capacity equipment[J]. *Metallurgist*, 2015, 58(9): 800-805.
- [36] 章东海, 徐荣川, 郭畅, 等. AOD 法治炼护环用奥氏体不锈钢 1Mn18Cr18N[J]. *特殊钢*, 2024, 45(2): 46-49.
- [37] 王书桓, 张存帅, 赵定国, 等. 高氮不锈钢高压冶炼工艺研究[J]. *上海金属*, 2021, 43(5): 1-6+13.
- [38] Yu J, Liu F B, Jiang Z H, et al. Effects of nitrogen gas pressure on the solidification parameters and As-cast microstructure revolution during pressurized electroslag remelting AISI 304 stainless steel[J]. *ISIJ International*, 2020, 60(8): 1684-1692.
- [39] 耿金鹏, 赵有为. 一种过饱和高氮不锈钢加压电渣重熔工艺: CN112359217B[P]. 2022-07-08.
- [40] Takahashi F, Momoi Y, Kajikawa K, et al. Effect of nitrogen content on cold working properties of high-strength Mn - Cr - N steels made using pressurized ESR[J]. *ISIJ International*, 2015, 55(3): 578-585.
- [41] Maruyama N, Sanbe M, Katada Y, et al. Fatigue property of nickel-free high-nitrogen austenitic stainless steels in simulated body fluid[J]. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 2009, 50(11): 2615-2622.
- [42] 张达, 叶凯, 唐政刚, 等. 等离子体冶金的现状与发展[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(7): 1907-1921.
- [43] Pukasiewicz A G M, Alcover P R C, Capra A R, et al. Influence of plasma remelting on the microstructure and cavitation resistance of arc-sprayed Fe-Mn-Cr-Si alloy[J]. *Journal of Thermal Spray Technology*, 2014, 23(1): 51-59.
- [44] Tyufyayev A S, Gadzhiev M K, Il'ichev M V, et al. Nitriding of high-alloy steel during plasma arc remelting[J]. *Metallurgist*, 2019, 63(1): 156-162.
- [45] Zhang S T, Bi F Q, Wu T, et al. Microstructural investigation of the effect of hot-isostatic-pressing treatment on a laser powder bed fused type 316L stainless steel[J]. *Materials Characterization*, 2023, 197: 112716.
- [46] Houssou A, Amirat S, Ferkous H, et al. Experimental and com-

- putational investigations on mechanically alloyed Fe55Co30Ni15 powders[J]. Powder Technology, 2024, 433: 119203.
- [47] Tehrani F, Golozar M A, Abbasi M H, et al. Characterization of nanostructured high nitrogen Fe-18Cr-xMn-4Mo austenitic stainless steel prepared by mechanical alloying[J]. Materials Science and Engineering: A, 2012, 534: 203-208.
- [48] Duan C Y, Chen C, Zhang J P, et al. Nitriding of Fe - 18Cr - 8Mn stainless steel powders by mechanical alloying method with dual nitrogen source [J]. Powder Technology, 2016, 294: 330-337.
- [49] Makhmutov T, Razumov N, Popovich A, et al. Mechanical properties of high nitrogen 16Cr-2Ni-Mn-Mo-N stainless steel synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering [C]. METAL Conference Proceedings", "METAL 2019 Conference Proceedings. 2019: 752-757.
- [50] 钟海林, 况春江, 匡 星, 等. 常压熔炼-氮气雾化法制备高氮不锈钢粉末[J]. 粉末冶金技术, 2008, 26(3): 201-204.
- [51] Ni G L, Wang S H, Li Q, et al. Preparation of Cr17Mn11Mo3N powders by high-pressure gas atomization and the nitrogen increasing mechanism[J]. Powder Technology, 2021, 385: 490-500.
- [52] Boes J, Röttger A, Theisen W, et al. Gas atomization and laser additive manufacturing of nitrogen-alloyed martensitic stainless steel[J]. Additive Manufacturing, 2020, 34: 101379.
- [53] 汤慧萍. 等离子旋转电极制粉技术研究进展[J]. 粉末冶金技术, 2023, 41(1): 2-11+54.
- [54] 尚 峰, 王智勇, 乔 斌, 等. 热等静压 UNS S32750 超级双相不锈钢的组织 and 性能 [J]. 粉末冶金技术, 2022, 40(6): 483-487.
- [55] 赵霄昊, 左振博, 王庆相, 等. 一种高氮不锈钢球形粉末的制备方法: CN105618776 A[P]. 2016-06-01.
- [56] Shang F, Chen X Q, Zhang P, et al. Novel ferritic stainless steel with advanced mechanical properties and significant magnetic responses processed by selective laser melting [J]. MATERIALS TRANSACTIONS, 2019, 60(6): 1096-1102.
- [57] Hu L, Zhang Z M, Li L J, et al. Study on high-strength high-N austenitic stainless steel prepared by spark plasma sintering [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 2044(1): 012041.
- [58] Ali H T, Jacob J, Zaman H, et al. Successful growth of Zinc Nitride thin films by vacuum tube furnace using nitrogen as source gas[J]. Ceramics International, 2021, 47(13): 18964-18968.
- [59] 徐培勋. 外加热旋转炉的设计与应用[J]. 陶瓷, 2014(7): 40-42.
- [60] Moyer K A. Nitrogen alloyed stainless steel and process: US8182617[P]. 2012-05-22.
- [61] Romanczuk E, Perkowski K, Oksiuta Z. Microstructure, mechanical, and corrosion properties of Ni-free austenitic stainless steel prepared by mechanical alloying and HIPping [J]. Materials, 2019, 12(20): 3416.
- [62] Sawford M, Wojcieszynski A. Powder metal alloys for oil field applications [J]. ATI Powder Metals Report, 2011: 261.
- [63] Park J, Jeon J, Seo N, et al. Microstructure and mechanical behavior of AISI 4340 steel fabricated via spark plasma sintering and post-heat treatment [J]. Materials Science and Engineering: A, 2023, 862: 144433.
- [64] Xu Z W, Jia C C, Kuang C J, et al. Spark plasma sintering of nitrogen-containing nickel-free stainless steel powders and effect of sintering temperature [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 484(1-2): 924-928.
- [65] Hu L, Peng H L, Baker I, et al. Characterization of high-strength high-nitrogen austenitic stainless steel synthesized from nitrided powders by spark plasma sintering [J]. Materials Characterization, 2019, 152: 76-84.
- [66] 曲选辉. 粉末注射成形的研究进展[J]. 中国材料进展, 2010, 29(5): 42-47.
- [67] Castro L, Merino S, Levenfeld B, et al. Mechanical properties and pitting corrosion behaviour of 316L stainless steel parts obtained by a modified metal injection moulding process [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2003, 143-144: 397-402.
- [68] Huang M S, Hsu H C. Effect of backbone polymer on properties of 316L stainless steel MIM compact [J]. Journal of Materials Processing Technology, 2009, 209(15-16): 5527-5535.
- [69] Cui D W, Jiang J S, Cao G M, 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, Mineral, Metallurgy, Material, 2008, 15(2): 150-154.
- [70] Huang C C, Li L J, Ngai T, et al. Effect of sintering temperature and solution treatment on microstructure and mechanical properties of high-N Ni-free austenitic stainless steel prepared by metal injection molding [J]. Journal of Physics: Conference Series, 2020, 1676(1): 012099.
- [71] 陶 宇, Tarek El Gammal. 用等离子旋转电极工艺生产高氮钢 [J]. 钢铁研究学报, 2004, 16(1): 15-20.
- [72] 孙崇锋, 党晓凤, 席生岐, 等. 机械合金化及热压烧结制备 Fe-Cr-Mn 基超细晶奥氏体不锈钢研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2021, 50(2): 600-606.
- [73] Yu W L, Du C H, Shen H R, et al. Influence of nitrogen content on the corrosion behavior of powder metallurgy nickel-free austenitic stainless steel [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2021, 2021(1): 1-11.
- [74] Garcia-Cabezon C, Blanco Y, Rodriguez-Mendez M L, et al. Characterization of porous nickel-free austenitic stainless steel prepared by mechanical alloying [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2017, 716: 46-55.
- [75] Chen Y, Zhu H M, Zhang P B, et al. An exceptionally strong, ductile and impurity-tolerant austenitic stainless steel prepared by laser additive manufacturing [J]. Acta Materialia, 2023, 250: 118868.
- [76] Wu T L, Liu J, Wang K H, et al. Microstructure and mechanical properties of wire-powder hybrid additive manufacturing for high nitrogen steel [J]. Journal of Manufacturing Processes, 2021, 70: 248-258.
- [77] 陈海涛, 罗毅军. 氮对 316LN 奥氏体不锈钢力学性能和耐腐蚀性的影响 [J]. 特殊钢, 2013, 34(6): 56-58.
- [78] Odnobokova M V, Belyakov A N, Dolzhenko P D, et al. On the

- strengthening mechanisms of high nitrogen austenitic stainless steels[J]. *Materials Letters*, 2023, 331: 133502.
- [79] 翁建寅, 董瀚, 李北, 等. N含量对高氮CrMnMo奥氏体不锈钢组织和性能的影响[J]. *金属热处理*, 2020, 45(1): 160-163.
- [80] Cui B, Luo T W, Feng M J. Effect of nitrogen content on the microstructure and properties of the laser-arc hybrid welding joint of high nitrogen steel[J]. *Optik*, 2021, 243: 167478.
- [81] Wang Y, Wang Z H, Wang W, et al. Effect of nitrogen content on mechanical properties of 316L(N) austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2023, 884: 145549.
- [82] 宁小智, 邢长军, 雍歧龙, 等. 氮含量对高氮不锈钢硬化和软化特性的影响[J]. *钢铁*, 2021, 56(3): 66-70.
- [83] Talha M, Behera C K, Sinha O P. Effect of nitrogen and cold working on structural and mechanical behavior of Ni-free nitrogen containing austenitic stainless steels for biomedical applications[J]. *Materials Science & Engineering C, Materials for Biological Applications*, 2015, 47: 196-203.
- [84] Shao C W, Shi F, Li X W. Influence of cyclic stress amplitude on mechanisms of deformation of a high nitrogen austenitic stainless steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 667: 208-216.
- [85] Molnár D, Lu S, Hertzman S, et al. Study of the alternative mechanism behind the constant strain hardening rate in high-nitrogen steels[J]. *Materials Characterization*, 2020, 170: 110726.
- [86] Astafurova E G, Moskvina V A, Maier G G, et al. Low-temperature tensile ductility by V-alloying of high-nitrogen CrMn and CrNiMn steels: Characterization of deformation microstructure and fracture micromechanisms[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 745: 265-278.
- [87] Narkevich N, Vlasov I, Volochaev M, et al. Low-temperature deformation and fracture of Cr-Mn-N stainless steel: Tensile and impact bending tests[J]. *Metals*, 2023, 13(1): 95.
- [88] 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 and Engineering: A*, 2015, 642: 288-296.
- [89] Wang Y, Wang Y F, Wang Z H. Enhancing yield strength of high nitrogen austenitic stainless steel[J]. *Journal of Constructional Steel Research*, 2021, 187: 106927.
- [90] 张云飞, 赵英利, 嵇爽, 等. 固溶+时效对节镍型高氮奥氏体不锈钢力学性能的影响[J]. *热加工工艺*, 2022, 51(2): 126-129.