

选区激光熔化成形高氮不锈钢组织与力学性能研究

吕源, 李涛, 刘捷*, 王克鸿

南京理工大学受控电弧智能增材技术工业和信息化部重点实验室, 江苏 南京 210094

摘要 采用选区激光熔化(SLM)技术制备高氮钢构件,研究了激光体积能量密度对氮含量、致密度、物相组成、拉伸性能的影响,探索了高氮钢强化机制。研究表明:在体积能量密度从 $190.5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 增大到 $285.7 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 的过程中,增材件致密度与拉伸性能呈先升高后降低的变化趋势。当激光扫描功率为 200 W 、扫描速度为 400 mm/s 、体积能量密度为 $238.1 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 时,试样的氮含量(质量分数)为 0.76% ,致密度为 99.8% ,抗拉强度为 1275.0 MPa ,延伸率为 14.7% ,力学性能最佳。合适的激光能量密度有助于提高材料的致密度,增加氮在材料中的溶解度,过饱和的氮在奥氏体晶格中起到固溶强化的作用,进而提升增材构件的抗拉强度及延伸率。变形过程中的形变诱导铁素体相变(DIFT)效应使部分奥氏体向铁素体转变,对材料的强度及韧性均有提升作用。

关键词 激光技术; 激光增材制造; 高氮钢; 选区激光熔化; 显微组织; 形变诱导铁素体转变; 力学性能

中图分类号 TB303 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.2202021

1 引言

高氮奥氏体不锈钢(简称高氮钢)是用廉价的氮元素取代昂贵的镍的低成本高强韧不锈钢^[1]。添加氮作为间隙原子能显著提高钢的强度、韧性、疲劳寿命和耐腐蚀性能^[2],高氮钢(HNS)在医疗、石油化工、航空航天等领域中有良好的应用前景^[3]。研究发现,在材料中添加过饱和的氮可以显著地提升材料的强度,Speidel^[4]推出了材料的屈服强度(σ_b)及抗拉强度($\sigma_{0.2}$)与氮含量的关系式,分别为 $\sigma_b = 500 + 500\sqrt{N}$ 和 $\sigma_{0.2} = 150 + 500\sqrt{N}$,其中 N 为氮的质量分数。经过试验验证,向无氮奥氏体不锈钢中添加质量分数为 1.2% 的氮可以将材料的屈服强度从 240 MPa 提升至 900 MPa ,将最大抗拉强度从 500 MPa 提升至 1050 MPa 。因此,将不锈钢中的氮的质量分数提升至 1.0% 以上可以极大地提高材料的力学性能。

然而,添加过饱和的氮将导致氮原子结合为氮分子,从而导致气孔形成。因此,在标准大气压下,传统钢铁冶金所制备的铁素体及奥氏体中的氮含量(质量分数,全文同)的极限分别为 0.08% 及 0.4% ^[2]。通过加压感应炉,氮分压可达到 10 MPa ,氮含量可达 3.0% ^[5],但是材料的尺寸有较为严格的限制。研究者通过电渣重熔制备了 P900 和 P2000 护环钢,氮含量可达 0.9% ,但是在加工锻造中需要控制工艺,防止裂纹的产生。同时,铸造制备的高氮钢的硬度较高,加工过

程中会发生应变强化,所以依靠传统机加工难以获得复杂构件^[5]。

增材制造通过逐层熔化金属材料(粉末或丝材),通过重复送丝(粉)、熔化、凝固和逐层累积,可以实现零件的“净成形”^[6],大量降低了后续加工的难度。闻章鲁等^[7]通过钨极惰性气体保护焊(TIG)电弧增材成形高氮钢直壁体,研究发现,结构件沿增材方向的室温抗拉强度可达 1070 MPa ,伸长率为 24.5% ,硬度为 $300 \sim 320 \text{ HV}$ 。与同种工艺下成形的 316L 奥氏体不锈钢相比,抗拉强度提高了 50% 以上^[8-9]。Wu 等^[10]通过丝粉共送 TIG 电弧增材成形高氮钢直壁体,研究发现,在增材过程中添加 Cr_2N 粉末可以显著提高样件内部氮含量,最终样件的氮含量达到 1.04% ,抗拉强度为 1014 MPa ,伸长率为 50.8% 。

然而,由于电弧增材过程暴露在空气中,熔滴与空气反应产生的氧化物容易混入熔池,产生夹杂、气孔等缺陷。Wu 等^[10]发现电弧增材成形的高氮钢的拉伸断口存在大量铬、锰、铁氧化物,指出该类夹杂的存在是材料过早断裂的主要原因。因此,增加增材过程的保护措施,通过优化保护气氛减少增材件的缺陷已成为迫切的需求。

选区激光熔化(SLM)采用保护气舱室,在舱室中充满纯度(体积分数)为 99.999% 的氮气,当氧含量(体积分数)低于 10^{-4} 时开展增材试验,有效减少了氧化夹杂、气孔等缺陷,使选区激光熔化增材构件具有优

收稿日期: 2022-04-13; 修回日期: 2022-05-22; 录用日期: 2022-06-14

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20200502)

通信作者: j.liu@njust.edu.cn mailto

异的性能;同时,与其他金属增材制造工艺相比,选区激光熔化的最大优势在于成形精度高,擅长于制造高复杂(如轻量化点阵结构、仿生结构、多孔结构等)制件^[11-13],但工件的复杂程度对其制造成本没有任何影响。Wang 等^[9]使用选区激光熔化成形 316L 不锈钢,增材样件的强度和延伸率均超过锻造构件。Yin 等^[14]对选区激光熔化成形 316L 样件的高屈服强度与高屈服比进行研究,发现在 SLM 工艺条件下,材料内部形成了极细小的胞状和柱状晶结构,众多的晶界阻碍了位错运动,使其屈服强度达到 648 MPa,约为常规 316L 不锈钢的 2~3 倍,并获得了 52.5% 的优异延伸率。高飘等^[15]通用 SLM 技术成形了 S-130 马氏体时效不锈钢,发现沉积态试样内部组织由大量马氏体与少量奥氏体组成,抗拉强度和延伸率分别为 852.6 MPa 和 17.66%,对其进行热处理后,组织内部的奥氏体含量增多,显微硬度与强度得到明显提升。

激光参量直接影响增材过程中构件的热循环过程,从而改变晶粒尺寸、微观缺陷等,对增材构件最终

的性能有决定性的影响。Gu 等^[11,16]通过对 Inconel 718 高温合金的微观组织进行细致观察,发现增材试样中晶粒的尺寸及其生长方向主要受每道熔池的温度梯度和冷却速率等热变量的影响。Moussaoui 等^[17]通过增加激光能量输入,细化了熔池内的晶粒尺寸,减少了孔洞,提高了致密度,进而优化了材料的力学性能。

高氮钢“净成形”增材对于大型构件的研发与制造具有积极意义。目前,关于选区激光熔化成形高氮钢组织及性能的相关研究较少。本文研究了激光能量密度对高氮钢增材试样的氮含量、致密度、显微组织及力学性能的影响规律,探究了高氮不锈钢的力学强化机制,为 SLM 成形高氮钢在工程中的应用提供了参考。

2 试验

2.1 试验材料

试验采用自制气雾化高氮钢粉末,化学成分如表 1 所示。如图 1(a) 所示,粉末呈近球形,休止角为 36°。粒径分布如图 1(b) 所示,中值粒径为 18.3 μm。

表 1 高氮钢粉末化学成分

Table 1 Chemical compositions of HNS powder

Element	Mn	Cr	Mo	N	C	Si	S	O	Fe
Mass fraction / %	10.380	23.740	2.870	0.950	<0.020	<0.500	<0.005	<0.100	Bal.

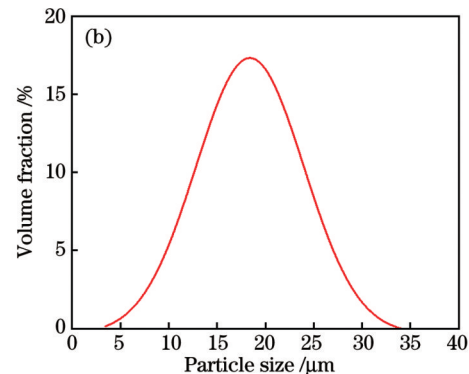
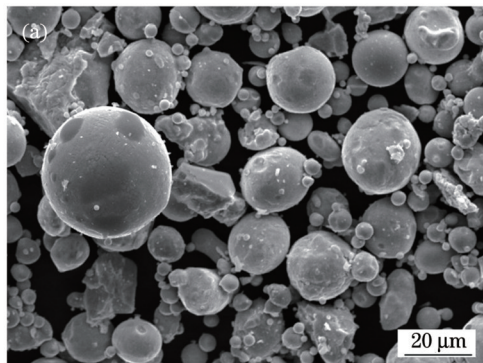


图 1 高氮钢粉末。(a) 形貌;(b) 粒径分布

Fig. 1 HNS powder. (a) Morphology; (b) particle size distribution

2.2 成形过程

试验采用南京理工大学自主研发的 SLM 成形设备,设备包括 500 W 光纤激光器(光斑直径为 80 μm)、振镜、自动铺粉系统、成形缸、料缸、洗气装置以及激光扫描路径计算机控制系统。试验设备原理图如图 2 所示。增材前将粉末在 120 °C 下真空烘干 4 h,减少粉末所吸附的水蒸气,尽量避免给增材件带来孔洞。

为了对增材制造工艺进行气氛保护,同时减少熔池中氮原子的逸出,在成形舱室内通入体积分数为 99.999% 的氮气,并在增材过程中持续洗气,使舱室内部的氧含量(体积分数)始终低于 10⁻⁴。

试验共设计三组激光参数,如表 2 所示。激光体积能量密度(E_v)是激光增材制造中的重要参数,用来综合评价制造工艺对零部件成形质量的影响,其定义为

$$E_v = \frac{P}{vht}, \quad (1)$$

式中: P 为激光功率; v 为激光扫描速度; h 为激光路径间距; t 为每层铺粉厚度。加工过程中激光路径间距 h 始终为 70 μm,每层铺粉厚度为 30 μm。经计算,每组激光参数下的体积能量密度如表 2 所示。

如图 3 所示,激光平行于 Y 方向(箭头方向)进行

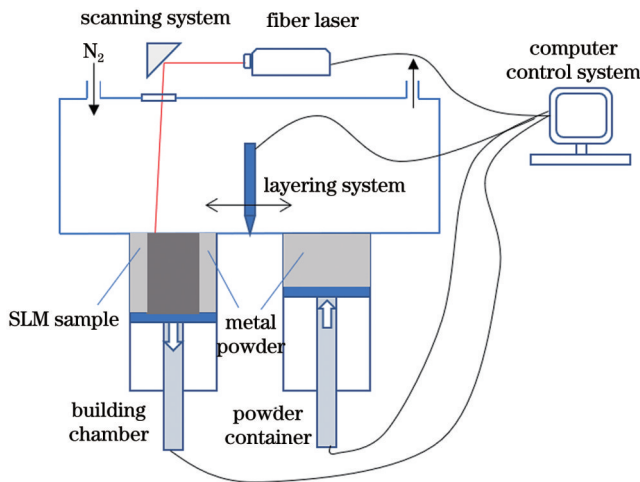


图 2 SLM 成形设备原理图

Fig. 2 Schematic of SLM forming equipment

表 2 每组激光参数下的体积能量密度

Table 2 Volume energy density for each set of laser parameters

Serial number	Laser power / W	Scanning speed / (mm·s ⁻¹)	$E_v / (J \cdot mm^{-3})$
1	160		190.5
2	200	400	238.1
3	240		285.7

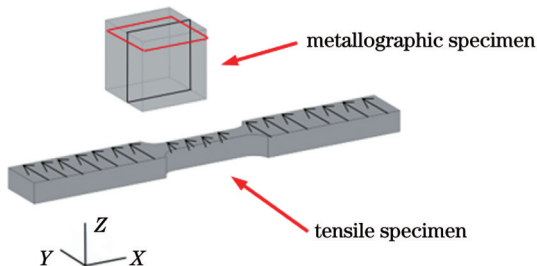


图 3 SLM 成形金相试样与拉伸试样的激光扫描方向示意图
Fig. 3 Schematic of laser scanning direction for SLM formed metallographic specimen and tensile specimen

逐层扫描,金相试样与拉伸试样沿 Z 方向生长,直至试样制造完成。

2.3 试样的表征与分析

在氮含量测试中,氧氮氢分析仪经过标准试样校正后,将试样切成质量为 (1.5 ± 0.2) g 的块体,使用砂纸去除掉表面氧化物,测定不同参数下成形样件的氮含量。每个激光工艺参数下取三个试样,通过砂纸打磨,并使用金刚石抛光剂抛光后,采用阿基米德排水法测量试样致密度,天平分度值为 0.1 mg。抛光后的样品表面采用 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析。为了对显微组织进行观测,采用 $FeCl_3$ 溶液对试样抛光后的表面腐蚀 20 s,采用光学显微镜与场发射扫描电子显微镜(SEM)对试样金相显微组织进行观测。

拉伸试样表面经打磨、抛光后进行拉伸试验,每个 E_v 下取三个试样进行测试,最终结果取平均值。使用万能材料试验机对增材样件进行拉伸测试,最大拉伸力可达 100 kN,拉伸速率为 1 mm/min,同时配合使用全自动横纵向引伸计对拉伸长度进行测量。拉伸后使用场发射扫描电子显微镜观测拉伸断口形貌。

为了明晰力学强化原理,采用电子同步加速器对拉伸过程进行同步辐射高能 X 射线衍射试验,其基本原理如图 4 所示。对试样拉伸前、后的衍射图案进行分析。试验时调整射线的入射能量为 100 keV, X 射线的辐照面积为 $0.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$,采用 FIT2D 与 JADE 软件对衍射斑图案进行分析。

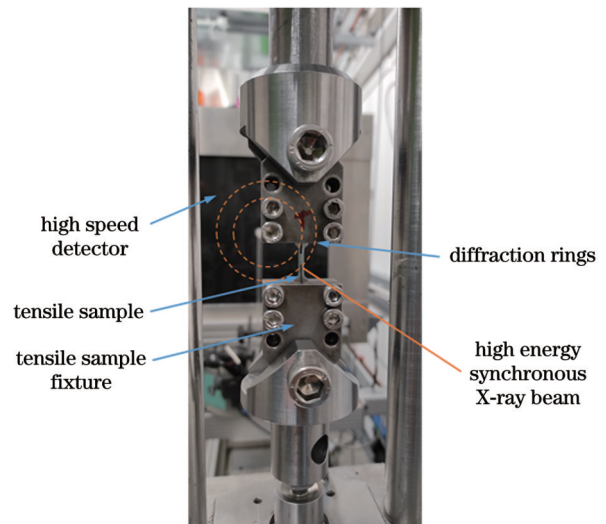


图 4 高能同步 X 射线拉伸试验平台

Fig. 4 Tensile test platform with high-energy synchronous X-ray

3 分析与讨论

3.1 致密度分析

图 5 为 SLM 成形试样在不同 E_v 条件下的 XY 横截面的光学照片与高倍 SEM 照片,可以看出试样横截面上分布着近圆形气孔。SLM 成形试样的致密度如图 6 所示。

不难发现,在 E_v 从 $190.5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 增大到 $285.7 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-3}$ 的过程中,试样致密度呈现出先升高后降低的变化趋势。

影响 SLM 成形试样凝固组织致密度的因素主要有两个:1)液相的动力黏度;2)熔池的冷却速度。液相动力黏度(μ)受到熔池温度及液相表面张力(γ)的影响,其关系^[18]可表示为

$$\mu = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \gamma, \quad (2)$$

式中: m 为原子质量; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为熔池中液相温度。

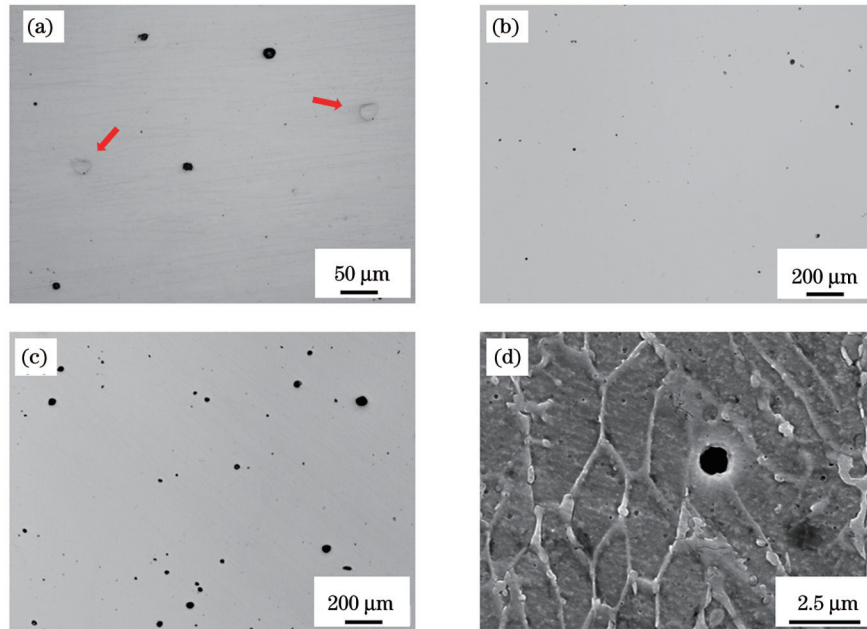


图 5 不同 E_v 下 SLM 成形试样的横截面照片。(a) $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时的光学照片；(b) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时的光学照片；(c) $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时的光学照片；(d) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时的 SEM 照片

Fig. 5 Cross-section photos of SLM formed samples under different E_v . (a) Optical photo when $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (b) optical photo when $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (c) optical photo when $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (d) SEM photo when $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$

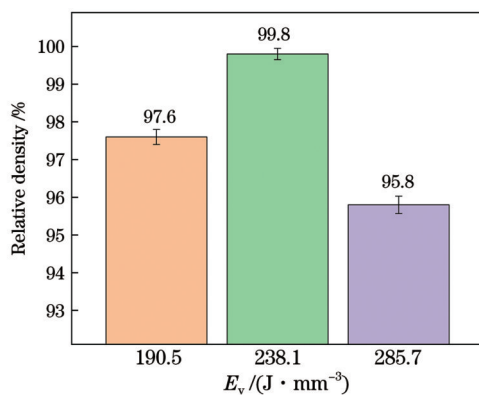


图 6 不同 E_v 下 SLM 成形试样的致密度

Fig. 6 Relative densities of SLM formed samples under different E_v

当 E_v 较小 ($190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$) 时, 熔池的温度相对较低, 熔池的液相动力黏度 μ 较高, 熔体的流动性较差, 熔体与基体的润湿性较差, 因此扫描轨道之间出现少量未熔合、气孔等现象^[19]。另一方面, 根据 Weingarten 等^[20] 的研究, E_v 较小时, 熔池金属的冷却速度过快, 气泡没有足够的时间在液态金属凝固之前逸出熔池表面, 因此被保留下来形成近圆形的气孔, 如图 5(a) 所示。同时, 高氮钢粉末中的 Cr_2N 相熔点较高 ($1650 \text{ }^\circ\text{C}$), 在体积能量密度较低时不易被完全分解, 最终在熔池凝固过程中被保留了下来, 呈现出白色的不规则形状的颗粒, 如图 5(a) 中箭头所示。

当 E_v 增大到 $238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时, 因为熔池温度升高, μ 降低, 所以液相的流动性及润湿性提高, 液态金属得以完全铺展^[18], 孔隙尺寸与数量显著减少, 如图 5(b)

所示。在金相图片中没有发现熔池中有 Cr_2N 相的生成。当 E_v 进一步增大到 $285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时, 由于激光能量过高, 短时间内大量氮原子脱离稳定状态, 从过饱和晶格中逸出, 形成氮气, 因此熔池中有大量圆形气孔, 如图 5(c) 所示。

3.2 氮含量分析

表 3 为不同 E_v 下 SLM 成形试样的氮含量。可以看出, 随着激光体积能量密度的增加, 试样中的氮含量呈减少趋势。初步分析有两个原因: 1) 当体积能量密度较低 ($190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$) 时, 由于熔池的最高温度较低, 且在高温停留的时间较短, 粉末中有少量残余氮化物粉末未被熔化, 如图 5(a) 所示。另一方面, 由于熔池凝固时间短, 所形成的氮气得不到及时逸出, 因此所测量的氮含量包括了固溶氮、氮化物及气孔中的残余氮气三部分, 达到 0.84%。2) 当激光体积能量密度升高后, 较高的体积能量密度提升了熔池的最高温度, 使氮化物完全熔化, 同时熔池的凝固时间延长, 增加了氮原子聚集、逸出的可能性, 故氮在熔池中的含量降低至 0.68%。

表 3 不同 E_v 下 SLM 成形试样的氮含量

Table 3 Nitrogen contents of SLM formed samples under different E_v

Serial number	Energy density / ($\text{J}\cdot\text{mm}^{-3}$)	Mass fraction of nitrogen / %
1	190.5	0.84
2	238.1	0.76
3	285.7	0.68

3.3 物相分析

图 7 为不同 E_v 下 SLM 成形试样的 XRD 结果。

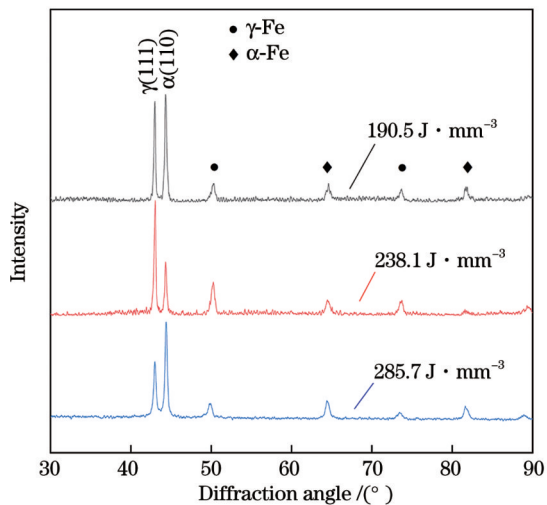


图 7 不同 E_v 下 SLM 成形试样的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of SLM formed samples under different E_v

样品由奥氏体 γ -Fe 和铁素体 α -Fe 构成。随着 E_v 由 $190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 增加至 $285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$, 最强衍射峰 γ -Fe(111) 与 α -Fe(110) 的强度比值先升高后降低。通过 JADE 软件进行全谱拟合, K 值法计算结果表明, 基体中奥氏体含量(质量分数)在 $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时达到最高, 为 64.6%, 在 $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时达到最低, 为 37.8%。由于材料中第二相(氮化物等)含量较低,

衍射峰强度与背景相当, 故通过图 7 不能鉴别微量化合物的存在。

表 4 为 SLM 成形试样在 $42^\circ\sim 45^\circ$ 衍射角范围内的半峰全宽(FWHM)以及衍射角, 可以看出, 在所有 E_v 下, 成形试样的衍射角均小于 PDF 标准卡片的 γ -Fe(111) 衍射角(43.178°)与 α -Fe(110) 衍射角(44.672°)衍射角。

根据 Bragg 方程^[20]可知, 衍射角的减小与晶面间距的增大有关。成形试样的 γ -Fe(111) 与 α -Fe(110) 晶面的间距比 PDF 标准卡片的标准值大的原因有两个:

1) 由于氮是奥氏体稳定元素, 氮原子在凝固过程中被固溶在奥氏体晶格中^[21], 固溶氮产生晶格畸变^[22], 因此晶格常数比 PDF 标准值大。过饱和的固溶氮对晶格常数增大起到了重要的作用。

2) 增材残余应力导致晶格畸变。在激光增材制造过程中, 成形件每一层经历多次热循环, 急速加热和快速冷却导致熔化凝固后的金属内部形成巨大的残余拉应力^[23]。由于 $\epsilon = (d - d_0)/d_0$ (ϵ 为应变, d 为实际晶格常数, d_0 为理论晶格常数), 残余拉应力的出现使晶格常数 d 变大, 试样衍射峰峰位与标准衍射峰发生错位。过饱和氮原子的固溶和残余拉应力的协同作用使得三组试样的衍射峰强度比标准衍射峰强度小。

表 4 SLM 成形试样的半峰全宽和衍射角

Table 4 FWHM and diffraction angle of SLM formed sample

$E_v / (\text{J}\cdot\text{mm}^{-3})$	Diffraction angle of γ -Fe(111) / ($^\circ$)	FWHM of γ -Fe(111)	Diffraction angle of α -Fe(110) / ($^\circ$)	FWHM of α -Fe(110)
190.5	42.98	0.31	44.33	0.32
238.1	42.94	0.31	44.30	0.39
285.7	43.01	0.38	44.25	0.52

此外, 随着 E_v 的逐渐增大, γ -Fe 与 α -Fe 衍射峰的单峰逐渐宽化。根据 Scherrer 公式^[24]可知, 晶粒垂直于晶面方向的平均厚度减小, 成形试样的显微组织发生了细化, γ 及 α 晶粒的平均尺寸随着 E_v 的增加而减小。

3.4 显微组织分析

图 8 为试样 XZ 面被 FeCl_3 溶液腐蚀后的熔池形貌图。在 XZ 面中, 可以看到 SLM 典型的鱼鳞形貌。由图 8 可以看出, 熔池边缘区域(两条凸起虚线内部)为柱状晶组织, 且晶粒生长方向与熔池边界基本垂直。熔池中心区域为细小等轴状组织, 如图 8(d) 所示。在体积能量密度较低时, 可以观察到 Cr_2N 颗粒, 尺寸约为 $8 \mu\text{m}$, 如图 8(a) 所示。随着体积能量密度的升高, Cr_2N 颗粒基本消失, 如图 8(b)、(c) 所示。

3.5 拉伸性能分析

拉伸试样表面经打磨、抛光后进行拉伸试验, 每个 E_v 下取三个试样进行测试, 最终结果取平均值。试样的室温拉伸试验数据如图 9 所示, 可以发现, 随着体积能量密度的提高, 拉伸性能参数先升高后降低。

图 10 为不同 E_v 下 SLM 成形拉伸试样的断口形貌, 可以发现, 当体积能量密度为 $190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时, 拉伸断口底部出现了块状物, 如图 10(d) 所示。经过 EDS 元素成分分析, 判断其为 Cr_2N , 夹杂的 Cr_2N 导致试样在拉伸时易过早在此处产生应力集中, 形成裂纹, 裂纹快速扩展, 致使试样提前失效。当体积能量密度为 $238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时, 金属粉末的熔化结合效果得到改善, 气孔尺寸与数量显著减小, 拉伸断口表面韧窝整体分布均匀, 如图 10(e) 所示, 韧窝的平

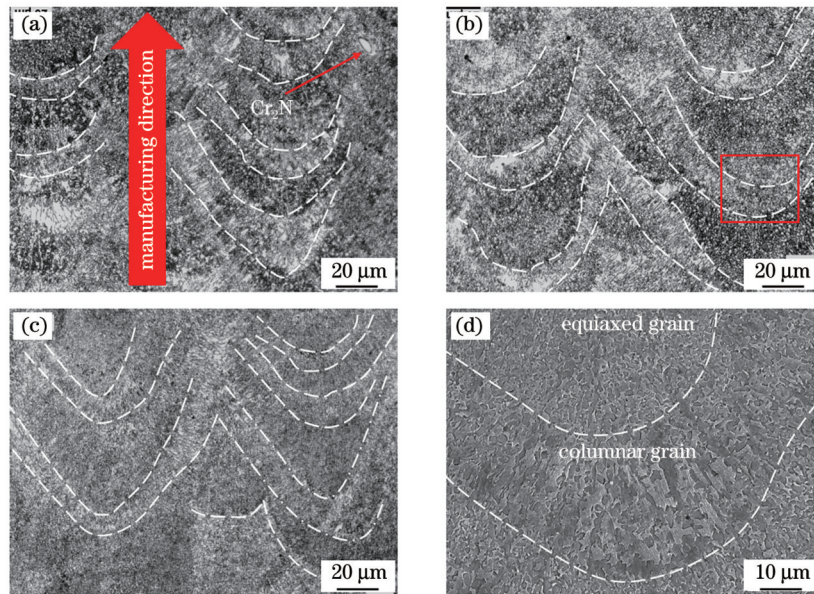


图 8 不同 E_v 下 SLM 成形试样的显微组织。(a) $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (b) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (c) $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (d) 图 8(b) 中方框区域显微组织的局部放大

Fig. 8 Microstructures of SLM formed samples under different E_v . (a) $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (b) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (c) $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (d) local magnification of microstructure in box area in Fig. 8(b)

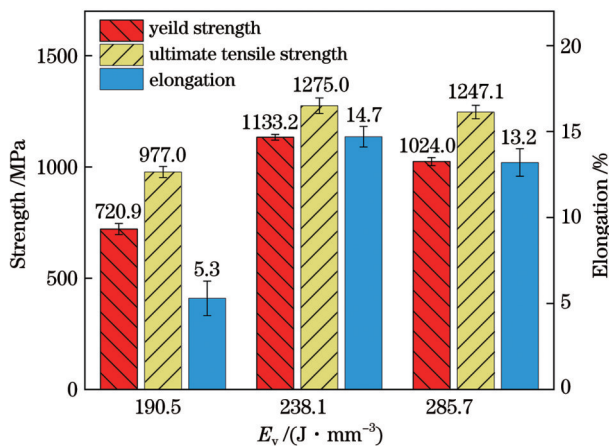


图 9 不同 E_v 下试样的拉伸性能

Fig. 9 Tensile properties of samples under different E_v

均尺寸约为 350 nm。当体积能量密度进一步增大到 $285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时,试样内部的气孔数量与 $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时相比明显增多,如图 10(f)、5(c) 所示,拉伸性能下降。

根据 Hall-Petch 关系式^[25]可知,金属的屈服强度会随着晶粒尺寸的减小而升高。XRD 图谱与金相结果表明,当 E_v 从 $190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 增加到 $285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 时,晶粒得到细化,因此试样的屈服强度增高。当激光体积能量密度过大时,熔池的蒸发变得剧烈,匙孔尺寸的变化不稳定,增大了产生气孔的倾向^[26],使得试样内部保留了大量气孔,破坏了基体的连续性,最终屈服强度并未增高。因此,过大的体积能量密度引起的气孔降低了高氮不锈钢拉伸性能。

3.6 高能 X 射线同步辐射分析

采用高能同步 X 射线对 $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ 下的试

样的中心位置进行辐射,波长为 0.142353 nm ,得到的衍射环如图 11(a)所示。利用 FIT2D 软件对衍射环进行积分并比对标准 PDF 卡片,由此分析试样在拉伸过程中内部组织的变化情况,如图 11(b)所示。

可以看出,试样在拉伸后,所有衍射峰强度降低,铁素体峰相对于奥氏体峰增强,且无其他物相峰出现,主要原因是拉伸后显微组织细化,衍射峰变宽,最高衍射强度降低。通过 JADE 软件进行全谱拟合,K 值法计算结果表明,有 2.4%(质量分数)的 $\gamma\text{-Fe}$ 转变为 $\alpha\text{-Fe}$,这种现象被称为形变诱导铁素体转变。由于形变诱导铁素体转变是以形核为主的快速相变^[27],所形成的铁素体是超细晶粒且不易长大,细晶强化作用使得材料的力学性能得到提升。

3.7 SLM 增材过程中的氮元素行为分析

利用选区激光熔化成形高氮钢粉末时,不同激光参量下得到了不同的显微组织。当体积能量密度较低时,熔池中有部分未熔的 Cr_2N ;当体积能量密度较高时,熔池中存在 N_2 孔。分析 SLM 成形高氮钢时氮可能存在的三种行为,如图 12 所示。

行为①: N 原子结合形成 N_2 。当激光体积能量密度较高时,熔池凝固速度慢, N_2 可以充分逸出;当激光体积能量密度较低时,熔池黏度 μ 增大, N_2 在熔池凝固前未能逸出,并被保留了下来,形成缺陷,对基体形成割裂作用,导致强度降低。

行为②: N 原子被固溶在晶体晶格间隙中。在激光束的作用下,熔池中的 N 以原子态形式参与凝固,奥氏体为面心立方(FCC)结构,相对于铁素体体心立方(BCC)结构,奥氏体可以固溶更多的 N,因此大部分 N 原子在奥氏体晶格间隙中被固溶,形成间隙固溶体,在

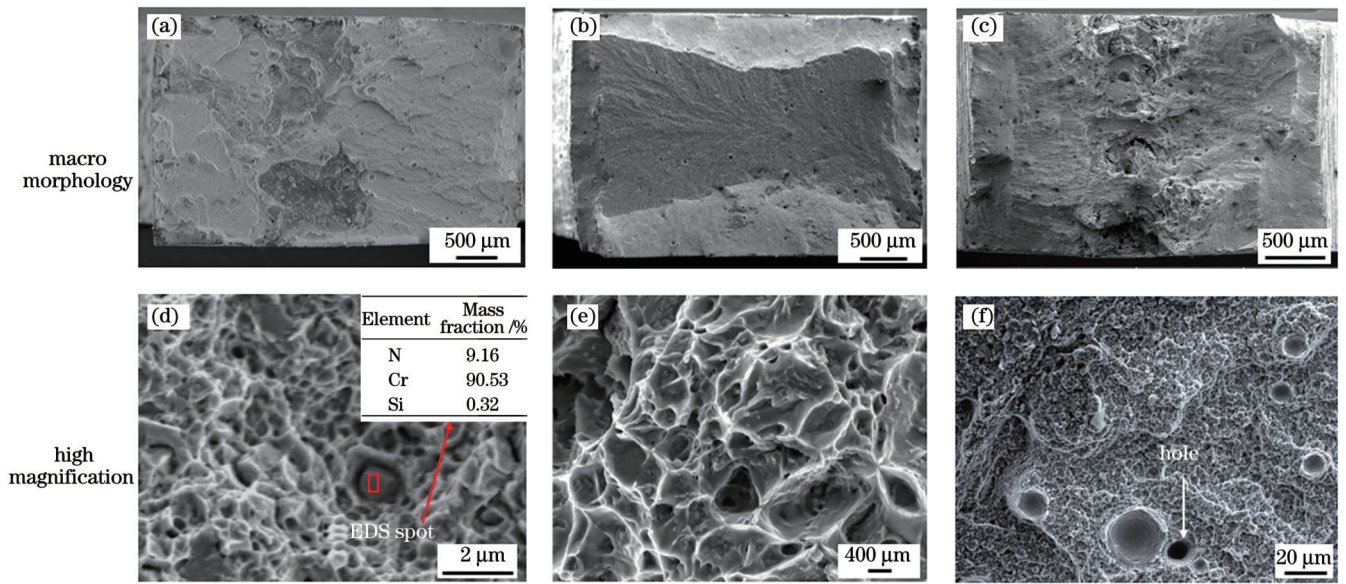


图 10 不同 E_v 下 SLM 成形拉伸试样的断口形貌。(a)(d) $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (b)(e) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (c)(f) $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$
 Fig. 10 Fracture morphologies of tensile specimens formed by SLM under different E_v . (a)(d) $E_v=190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (b)(e) $E_v=238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$; (c)(f) $E_v=285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$

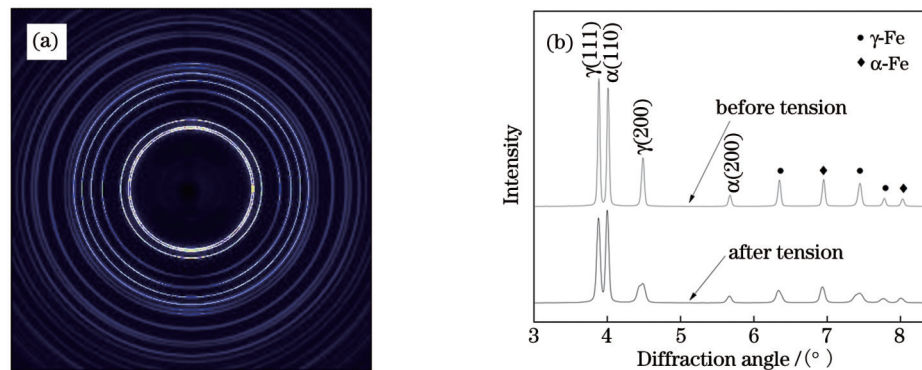


图 11 高能 X 射线同步辐射测试结果。(a) 拉伸前试样的高能 X 射线同步辐射衍射环; (b) 同步辐射 XRD 图谱
 Fig. 11 Test results by high-energy X-ray synchrotron radiation. (a) Diffraction rings of specimen before tension by high-energy X-ray synchrotron radiation; (b) XRD patterns by synchrotron radiation

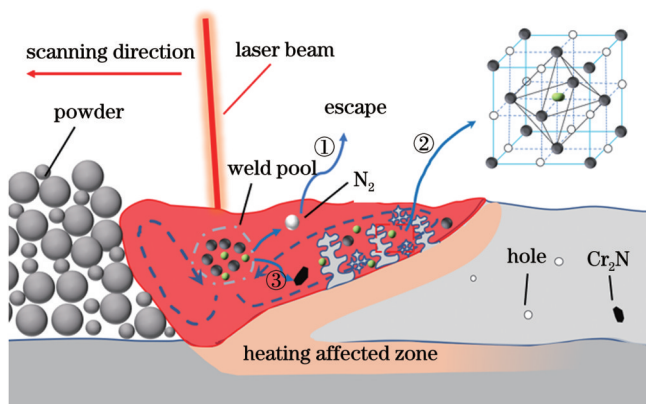


图 12 SLM 过程中氮的行为
 Fig. 12 Behavior of nitrogen during SLM

拉伸过程中间隙原子 N 阻碍位错滑移, 起到强化作用。
 行为③: 当激光体积能量密度较低时, 熔池凝固过程中 N 原子易与 Cr 原子结合形成高熔点 Cr_2N 析出相^[28], 由于激光体积能量密度较低, 大部分的激光能量

被铁基体吸收, Cr_2N 无法完全分解, 在凝固时被保留了下来。当 Cr_2N 颗粒尺寸超过临界尺寸时, 容易造成应力集中、裂纹萌生并扩展, 最终导致基体失效断裂, 材料的力学性能降低。

4 结 论

在 400 mm/s 激光扫描速度条件下, 研究了不同激光功率下 SLM 成形高氮钢的组织结构演变及力学性能。发现选区激光熔化成形高氮不锈钢试样中的孔洞来源主要有: 1) 当激光体积能量密度较低时, 熔池凝固速度过快, 气体未能在熔池凝固前逸出; 2) 当激光体积能量密度过大时, 熔池的蒸发变得剧烈, 匙孔尺寸的变化不稳定, 产生气孔的倾向增大, 密封舱中的氮气混入熔池中, 形成气孔。体积能量密度对试样致密度、奥氏体含量与被固溶的氮含量产生直接影响, 在激光功率为 200 W、扫描速度为 400 mm/s 的条件下, SLM 成形高氮钢件具有最优的屈服强度和抗拉强度, 分别为

1133.2 MPa 和 1275.0 MPa, 此时含氮量为 0.76%, 致密度为 99.8%, 延伸率为 14.7%, 奥氏体含量(质量分数)为 64.6%。在 SLM 成形高氮钢过程中, 氮存在三种行为: 1) 熔池中的 N 原子结合形成 N_2 ; 2) N 原子被固溶在晶体晶格间隙中; 3) N 原子与 Cr 原子形成稳定化合物 Cr_2N 。SLM 成形高氮钢件在拉伸时发生了形变诱导铁素体转变, 有 2.4% (质量分数) 的 γ -Fe 转变为 α -Fe, 产生细晶强化作用, 试样的力学性能得到进一步提高。

SLM 成形高氮钢试样具有超高的强度与优异的韧性, 通过调整激光工艺参数, 研究了氮含量、致密度、显微组织和力学性能之间的关系, 研究结果为高氮不锈钢选区激光熔化成形工艺提供了优化方向。在后续深入研究高氮不锈钢增材过程中的熔池特征与气孔形成方式时, 将适当应用高速摄像等手段, 对气孔形成进行实时观测; 在研究构件形变过程中的强韧化机制时, 将应用电子背散射衍射、透射电子显微镜、高能 X 射线等研究方法, 深入剖析材料的相变过程, 实现增材构件力学性能的进一步提升。

参 考 文 献

- [1] 余蓉. 高氮不锈钢的开发进展[J]. 世界钢铁, 2010, 10(1): 37-41.
Yu R. Development progress of high nitrogen stainless steel[J]. World Iron & Steel, 2010, 10(1): 37-41.
- [2] Li H B, Jiang Z H, Feng H, et al. Aging precipitation behavior of 18Cr-16Mn-2Mo-1.1N high nitrogen austenitic stainless steel and its influences on mechanical properties[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2012, 19(8): 43-51.
- [3] 陈绍兴, 彭勇, 冯帅, 等. CMT 增材高氮不锈钢的组织与力学性能研究[J]. 热加工工艺, 2019, 48(23): 52-57.
Chen S X, Peng Y, Feng S, et al. Study on microstructure and properties of high nitrogen austenitic stainless steel by CMT additive manufacturing[J]. Hot Working Technology, 2019, 48(23): 52-57.
- [4] Speidel M O. Nanograin size, high-nitrogen austenitic stainless steels[J]. International Journal of Materials Research, 2022, 94(6): 719-722.
- [5] Satir-Kolorz A H, Feichtinger H K. On the solubility of nitrogen in liquid iron and steel alloys using elevated pressure[J]. Zeitschrift fuer Metallkunde, 1991, 82(9): 689-697.
- [6] Herzog D, Seyda V, Wycisk E, et al. Additive manufacturing of metals[J]. Acta Materialia, 2016, 117: 371-392.
- [7] 闻章鲁, 周琦, 余进. 高氮钢电弧增材制造工艺及组织性能研究[J]. 热加工工艺, 2017, 46(23): 235-238.
Wen Z L, Zhou Q, Yu J. Study on process and microstructure and properties of high nitrogen steel by arc additive manufacturing[J]. Hot Working Technology, 2017, 46(23): 235-238.
- [8] 刘黎明, 贺雅净, 李宗玉, 等. 不同路径下 316 不锈钢电弧增材组织和性能[J]. 焊接学报, 2020, 41(12): 13-19, 97.
Liu L M, He Y J, Li Z Y, et al. Research on microstructure and mechanical properties of 316 stainless steel fabricated by arc additive manufacturing in different paths[J]. Transactions of the China Welding Institution, 2020, 41(12): 13-19, 97.
- [9] Wang Y M, Voisin T, McKeown J T, et al. Additively manufactured hierarchical stainless steels with high strength and ductility[J]. Nature Materials, 2018, 17(1): 63-71.
- [10] 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.
- [11] Gu D D, Hagedorn Y C, Meiners W, et al. Densification behavior, microstructure evolution, and wear performance of selective laser melting processed commercially pure titanium[J]. Acta Materialia, 2012, 60(9): 3849-3860.
- [12] 曾寿金, 刘广, 李传生, 等. 基于 SLM 的股骨柄多孔结构设计与力学性能分析[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202016.
Zeng S J, Liu G, Li C S, et al. Porous structure design and mechanical properties analysis of femoral stem based on selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202016.
- [13] 韦雄棉, 王迪, 杨永强, 等. 激光选区熔化钛合金多孔结构拉伸性能研究[J]. 中国激光, 2021, 48(18): 1802160.
Wei X M, Wang D, Yang Y Q, et al. Study on tensile properties of titanium alloy porous structure using selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(18): 1802160.
- [14] Yin Y J, Sun J Q, Guo J, et al. Mechanism of high yield strength and yield ratio of 316 L stainless steel by additive manufacturing[J]. Materials Science and Engineering: A, 2019, 744: 773-777.
- [15] 高飘, 兰新强, 周亚雄, 等. 激光选区熔化成形 S-130 钢热处理工艺研究[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202003.
Gao P, Lan X Q, Zhou Y X, et al. Heat-treatment process of S-130 steel produced by selective laser melting[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202003.
- [16] Gu D D, Shi Q M, Lin K J, et al. Microstructure and performance evolution and underlying thermal mechanisms of Ni-based parts fabricated by selective laser melting[J]. Additive Manufacturing, 2018, 22: 265-278.
- [17] Moussaoui K, Rubio W, Mousseigne M, et al. Effects of Selective Laser Melting additive manufacturing parameters of Inconel 718 on porosity, microstructure and mechanical properties[J]. Materials Science and Engineering: A, 2018, 735: 182-190.
- [18] Gu D D, Shen Y F. Effects of processing parameters on consolidation and microstructure of W-Cu components by DMLS[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 473(1/2): 107-115.
- [19] 陈洪宇, 顾冬冬, 顾荣海, 等. 5CrNi4Mo 模具钢选区激光熔化增材制造组织演变及力学性能研究[J]. 中国激光, 2016, 43(2): 0203003.
Chen H Y, Gu D D, Gu R H, et al. Microstructure evolution and mechanical properties of 5CrNi4Mo Die steel parts by selective laser melting additive manufacturing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2016, 43(2): 0203003.
- [20] Weingarten C, Buchbinder D, Pirch N, et al. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi₁₀Mg[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 221: 112-120.
- [21] Cui C S, Uhlenwinkel V, Schulz A, et al. Austenitic stainless steel powders with increased nitrogen content for laser additive manufacturing[J]. Metals-Open Access Metallurgy Journal, 2019, 10(1): 61.
- [22] 孙辉. 高氮无镍奥氏体不锈钢的焊接工艺与接头组织性能研究[D]. 长春: 长春工业大学, 2011: 11-12.
Sun H. The investigation of welding procedure and weld microstructures and properties of nickel free high nitrogen austenitic stainless steel[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2011: 11-12.
- [23] 孙洪吉, 韦靖, 郑兆宏, 等. 激光工艺参数对激光熔化沉积纯钛样品残余应力的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302014.
Sun H J, Wei J, Zheng Z H, et al. Effects of laser process parameters on residual stress of pure titanium samples prepared by laser melting deposition[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302014.
- [24] Nishibori E, Takata M, Kato K, et al. The large Debye-Scherrer camera installed at SPring-8 BL02B2 for charge density studies[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2001, 62(12): 2095-2098.
- [25] Li H B, Jiang Z H, Zhang Z R, et al. Effect of grain size on mechanical properties of nickel-free high nitrogen austenitic

- stainless steel[J]. Journal of Iron and Steel Research International, 2009, 16(1): 58 – 61.
- [26] 张迪, 赵琳, 刘奥博, 等. 激光能量对激光焊接接头熔化形状、气孔和微观组织的影响及其调控方法[J]. 中国激光, 2021, 48(15): 1502005.
- Zhang D, Zhao L, Liu A B, et al. Understanding and controlling the influence of laser energy on penetration, porosity, and microstructure during laser welding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(15): 1502005.
- [27] Dong H, Sun X J. Deformation induced ferrite transformation in low carbon steels[J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2005, 9(6): 269-276.
- [28] Hänninen H, Romu J, Ilola R, et al. Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2001, 117(3): 424-430.

Microstructure and Mechanical Properties of High-Nitrogen Stainless Steel Manufactured by Selective Laser Melting

Lü Yuan, Li Tao, Liu Jie*, Wang Kehong

Key Laboratory of Controlled Arc Intelligent Additive Manufacturing Technology, Ministry of Industry and Information Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China

Abstract

Objective High-nitrogen steel has high strength, good corrosion resistance, and low cost. However, its difficulty in processing hinders its application. In this study, selective laser melting (SLM) is used to manufacture high-nitrogen stainless steel, which is suitable for manufacturing complex components and ensuring good mechanical properties. This study focuses on the effects of the laser volume energy density on the nitrogen content, relative density, phase composition, microstructure, and mechanical properties of manufactured samples.

Methods In this study, the self-made high-nitrogen steel powder is used, and a vacuum heating furnace is used to dehydrate the powder before the experiment. Three laser parameters are designed for additive experiments. The nitrogen content and relative density of the specimens are measured after grinding and polishing. Phase analysis is performed using X-ray diffraction (XRD). The tensile strength is measured using a universal testing machine and the fracture morphologies of the tensile specimens are observed using scanning electron microscopy. The relationship between the microstructure and mechanical properties is studied. In addition, the phase compositions of the sample before and after a tensile test are measured using high-energy synchrotron XRD to analyze the strengthening mechanism.

Results and Discussions The study shows that, when the laser volume energy density increases from $190.5 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$ to $285.7 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$, the tensile properties first increase and then decrease (Fig. 9). When the laser power is 200 W, the laser scanning speed is 400 mm/s, and the laser volume energy density is $238.1 \text{ J}\cdot\text{mm}^{-3}$, the specimen exhibits the best mechanical properties with the tensile strength of 1275.0 MPa and elongation of 14.7%. The nitrogen content (mass fraction) of the specimen reaches 0.76% (Table 3), and the relative density of the specimen is 99.8% (Fig. 6). An appropriate laser volume energy density can improve the relative density and increase the solubility of nitrogen in the material. Supersaturated nitrogen plays an important role in solid solution strengthening in the austenite lattice, which then improves the tensile strength and elongation of the additive-manufactured components. Plastic transformation triggers the deformation-induced ferrite transformation (DIFT) effect. The transformation of austenite to ferrite enhances the strength and toughness of the material.

Conclusions In this study, high-nitrogen stainless steel is manufactured via SLM. The microstructure primarily comprises austenite with a small amount of ferrite. After process optimization, with a laser power of 200 W and laser scanning speed of 400 mm/s, the manufactured parts demonstrate the highest relative density of 99.8%. They show excellent mechanical properties, with tensile strength of 1275 MPa and elongation of 14.7%. Microstructural studies show that the laser volume energy density affects the nitrogen content of the specimen. An increase in the austenite content leads to an improvement in the mechanical properties. Simultaneously, Cr_2N precipitates remain in the sample at low volume energy densities. When the volume energy density is high, numerous circular pores appear in the sample, which cause premature failure during the tensile test. Our study shows that high-nitrogen stainless steel components with high relative density and excellent mechanical properties can be obtained by optimizing the laser volume energy density, which leads to the development of SLM for high-nitrogen steel.

Key words laser technique; laser additive manufacturing; high nitrogen steel; selective laser melting; microstructure; deformation induced ferrite transformation; mechanical property