

高铝304奥氏体不锈钢温轧态的性能研究

郭鑫 喇培清 李恒 卢学峰 魏玉鹏

1 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室 兰州 730050
2 兰州理工大学 有色金属合金及加工教育部重点实验室 兰州 730050

摘要 对高铝304奥氏体不锈钢进行了温轧固溶处理,利用光学显微镜(OM)、X射线衍射(XRD)、电子探针(EP-MA)分别分析合金的表面形貌、相组成及表面成分,并对其力学性能进行测试分析。结果表明,高铝合金组织中,黑色铁素体相呈现条状、短杆状及部分颗粒状分布在白色奥氏体基体上,组织分布有方向性;大部分Al元素固溶在基体中,伴有AIN等黑色相析出;随轧制温度增加,硬度和耐腐蚀性逐渐升高,伸长率达47%左右;高铝合金变形能力大幅度提高,1%Al(质量分数,下同)合金的抗拉强度可达766 MPa;合金的断口均是由大韧窝(5~15 μm)和细小韧窝($\leq 5 \mu\text{m}$)构成,不同轧制温度下合金的断裂形式相似,都属韧性断裂;相同轧制温度下1.5%Al不锈钢的耐腐蚀性较好。

关键词 金属材料, 温轧态, 拉伸变形, 耐腐蚀性能, 304奥氏体不锈钢

中图分类号 TG142.71

文章编号 1005-3093(2017)03-0175-07

Properties of Warm-rolled High Al Containing 304 Austenite Stainless Steel

GUO Xin, LA Peiqing, LI Heng, LU Xuefeng, WEI Yupeng

1 State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

2 Key Laboratory of Nonferrous Metal Alloys and Processing, Ministry of Education, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China

Correspondent: LA Peiqing, Tel: (0931)2976725, E-mail: pqla@lut.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No. 51561020)

Manuscript received 2016-06-03; in revised form 2016-10-22

ABSTRACT 304 stainless steels with different Al content were warm-rolled and subsequently solution-treated. The microstructure, phase constituent and composition of the alloys were characterized by means of OM, XRD and EPMA. The results show that black ferrite phase with shapes as strips, short rod and some granular-like distribute throughout the white austenite matrix; The majority of Al dissolves in the matrix, while there exist precipitates of AIN and other black-phases. The hardness and corrosion resistance of the steels increase gradually with the increasing rolling temperature, and their break elongation reaches about 47%. The deformation capacity of the steels is greatly improved and the tensile strength of the steel with 1% (mass fraction)Al achieves to 766 MPa. The fracture surfaces exhibit large and small dimples with size of 5~15 μm and $\leq 5 \mu\text{m}$, respectively. The fracture models are similar and belong to ductile fracture. By the same rolling temperature the steel with 1.5% Al has better corrosion resistance performance.

KEY WORDS metallic materials, warm-rolled, tensile deformation, corrosion resistance, 304 stainless steels

资助项目 国家自然科学基金(51561020)

收稿日期 2016-06-03 定稿日期 2016-10-22

作者简介 郭鑫,女,1979年生,讲师,硕士

通讯作者 喇培清,教授, pqla@lut.cn,研究方向为高性能不锈钢

DOI 10.11901/1005.3093.2016.310

304奥氏体不锈钢是国内外大量使用的一种不锈钢,优异的综合性能使其在航空航天、石油化工、核电能源等工业领域都有广泛的应用,但苛刻的服役环境例如海水、土壤、硫化等,使其对晶间腐蚀和

应力腐蚀比较敏感,缩短了零部件的使用寿命^[1-2]。因此,为寻求一种耐高低温、耐腐蚀、性能优良的不锈钢,高铝奥氏体不锈钢应运而生,其表面形成的氧化铝膜与传统氧化铬膜相比,具有更好的致密性和稳定性,耐蚀性会得到极大提高^[3-4]。

铝元素是铁素体形成元素,随其含量的增多,会形成大量的铁素体,使得不锈钢含有铁素体和奥氏体的双相组织,但大量的铁素体会使材料的力学性能以及抗蠕变性能大幅度下降,因此,高铝不锈钢在成分设计上也显得尤为重要^[5]。当加入4.7% Al时,不锈钢在900℃和1100℃的高温环境下具有最好的抗氧化性能^[6]。加入0.7% Al时,550℃材料显示了高的抗腐蚀性能^[7]。本组前期研究表明,加铝后可在不降低室温强度前提下,提高了抗高温氧化性和耐腐蚀性^[8],热轧后,含4% Al的不锈钢其耐蚀性比未加铝的提高一倍以上^[9]。“十二五”规划提出“低温轧制技术”作为节能减排的重点推广技术,温轧是在冷轧和热轧的温度范围内进行塑性变形,温轧符合钢铁材料组织性能控制技术的发展趋势,目前,关于温轧态304不锈钢的报道较少,基于此,本文考察了Al元素对304不锈钢温轧态的性能影响,研究了不同轧制温度对组织和性能的影响规律,为304奥氏体不锈钢温轧板的工业应用提供可靠的实验依据和理论基础。

1 实验方法

以304不锈钢原始成分为基础,分别添加1%和1.5%的铝,实验材料如表1所示,在大气环境中采用中频感应炉进行熔炼,当合金温度达到1560℃的时候,保温20 min,保证合金充分熔化并混合均匀,最后出炉浇铸在呋喃树脂砂型中。

将铸锭表面的氧化皮去除,线切割成80 mm×35 mm×5 mm的块状试样。由于前期研究发现304不锈钢在1150℃的热轧温度下具有最好的综合力学性能,所以先利用MR350手动轧机在1150℃下进行变形量为40%热轧,保证每道次间的保温时间达到15 min以上,经过多道次的轧制最后得到厚度为3 mm的热轧板材,对热轧板材表面的氧化皮去除,再分别在550℃、600℃、650℃下进行变形量为50%的

温轧,最后得到厚度分别为2.1 mm、1.5 mm、0.9 mm的温轧板材。轧制好的合金固溶处理工艺为1050℃保温30 min后水冷。

将温轧板材加工成10 mm×10 mm的块状试样,用水砂纸逐级打磨光滑,选用HBRVU-187.5型布洛维氏光学硬度计测定各成分合金的硬度,加载载荷为298 N,每种成分合金选不同部位重复测试6次,算出的平均值即为材料的硬度值,保证测量误差小于3%。

室温力学性能按照GB/T228-2002中的技术要求进行测试,将温轧板材加工成哑铃型的标准试样,标距为10 mm,计算得到试样截面积为3.4 mm²,用100~15 μm的砂纸逐级将试样打磨光滑。选用微机控制电子万能材料试验机进行试验,采用位移加载,实验过程要保证夹头两端夹紧防止打滑,造成试验误差,拉伸速率为0.2 mm/min,每次试验在相同的条件下重复三次,保证试验数据的准确性。最后根据拉伸试验得到的载荷位移曲线计算出应力和其对应的变形量,绘制出应力-应变曲线,计算得到材料的屈服强度、抗拉强度等。

利用JSM-6700F场发射扫描电子显微镜对拉伸试样的断口形貌进行观察,分析材料在不同的试验条件下的断裂方式、机理。将固溶处理后的温轧试样用水砂纸打磨光滑、抛光、腐蚀(腐蚀液为50%的硝酸水溶液),最后在Mef3光学显微镜下观察试样的显微组织,分析材料在不同条件下微观组织的变化规律。

耐晶间腐蚀性能通过失重法来测量:按照GB4334.3-2000进行。将材料按国标线切割成15 mm×10 mm×2 mm的试样,然后对材料进行敏化处理,在650℃下保温2 h空冷。用100~12 μm的水砂纸打磨光滑,用游标卡尺测量出长宽高并计算出表面积,然后把试样浸入乙醇溶液中利用超声清洗仪清洗10 min,最后用分析天平称其重量,保证精度达到0.1 mg。根据国标试验所用的腐蚀液的百分比为(65.0±0.2)%的分析纯硝酸溶液,添加量按照试样表面积大小的计算量在25~30 mL/cm²之间。保证硝酸溶液处于沸腾状态,并且通水循环冷却,试验分为5个周期进行,每个周期48 h,总时间为240 h,不同

表1 实验材料的化学成分

Table 1 Composition analysis of the experimental alloys (% mass fraction)

Steel	Al	Cr	Ni	Mn	Si	C	Fe
1	1.0	17.82	8.91	1.98	0.99	0.08	Bal.
2	1.5	17.10	8.55	1.90	0.95	0.08	Bal.

成分的合金试样保证不少于3组。每个周期试验结束后,将腐蚀样从溶液中取出,用蒸馏水冲洗掉表面的腐蚀产物,干燥后用分析天平称重,腐蚀的结果取三组数据的平均值,确保试验误差不超过3%。

2 结果与讨论

2.1 微观组织

铝含量为1%的304不锈钢在不同温度下的温轧态显微组织如图1所示,铁素体 α 相的形态以条状和短杆状为主,分布在白色的奥氏体基体 γ 上,且都伴有黑色相析出,三个轧制温度下的组织没有出现明显的变化。图2为铝含量为1.5%的304不锈钢的显微组织照片,结合XRD分析,可以看出组织主要由黑色的铁素体 α 相和白色的奥氏体 γ 相组成,铁素

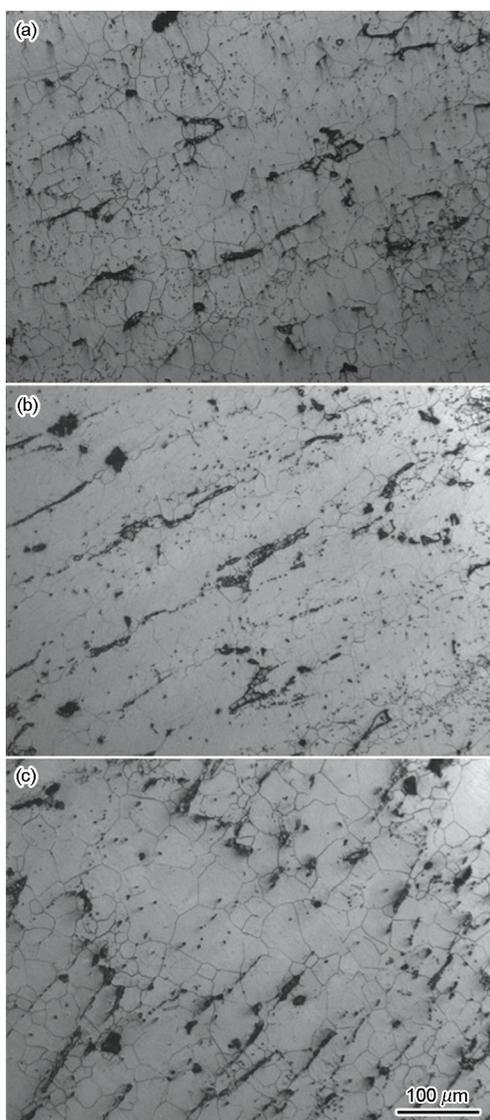


图1 不同轧制温度下铝含量为1%的304不锈钢的显微组织

Fig.1 OM images of the alloy with the content of 1%Al at different rolling temperatures (a) 550°C; (b) 600°C; (c) 650°C

体呈长条状以及颗粒状分布在奥氏体基体上,组织分布具有明显的方向性,轧制温度为550°C和600°C时铁素体以长条状为主,当轧制温度升至650°C时以短杆状及颗粒状为主。此外,还存在一些黑色的析出相,为了进一步分析其组成,利用EPMA对合金进行了面扫描分析,如图3,结果显示,大部分Al固溶在基体里,析出的黑色相含有Al、N及少部分C元素,可知这些黑色相为氮化铝及其他碳化物的富集相。

利用IPWIN6.0软件对不同温度下轧制的高铝304不锈钢的铁素体 α 相含量和平均晶粒尺寸进行统计,结果如表2、表3所示。由表可知,铝含量为1%与铝含量为1.5%的304不锈钢相比,铁素体的体积分数明显降低。铝是铁素体固溶强化元素,根据Cr当量公式,Al对Cr当量的影响相当于2.5倍的Cr,因此,Al含量越高形成的铁素体的比例越高。高铝304不锈钢的平均晶粒尺寸随轧制温度升高而逐渐增加,铝含量为1.5%时,温度对平均晶粒尺寸的影响较大,铝含量为1%时,温度对平均晶粒尺寸的影响没有前者明显。

铁素体在析出时一般选择在晶界优先析出,起初为点、链状,随后逐渐连接成网。当奥氏体钢在低温550度轧制时,碳在奥氏体中溶解度很小,为析出铁素体提供了足够的碳含量,当轧制温度升高到650°C时,碳在奥氏体中的溶解度稍有增加,会降低析出铁素体所需要的碳含量,因此,随轧制温度的升高,析出的铁素体含量逐渐降低;同时,发生奥氏体(致密度74%)向铁素体(致密度68%)转变时,由于两者原子排列的紧密程度不同,转变时体积会增加,从统计的结果看低温轧制所获得的较大晶粒尺寸也有利于铁素体的析出。

2.2 力学性能

不同轧制温度下304不锈钢的硬度和伸长率如图4所示,铝含量为1%的不锈钢温轧试样的硬度随着轧制温度的升高逐渐升高,由最低的170 HV升高到182 HV,提高了7%;铝含量为1.5%的温轧试样的硬度随着轧制温度的提高先升高后又降低,硬度值最高达到了227 HV,与不加铝相比(125 HV),硬度提高了将近一倍。这是由于随轧制温度的升高,表面析出的黑色相逐渐增多,而对于1.5%Al的合金600°C下析出的黑色相较多,导致硬度的增加。对于伸长率,随着轧制温度的提高,含1%Al不锈钢的伸长率逐渐升高,而含1.5%Al不锈钢的伸长率逐渐下降,但基本都保持在47%左右。这是由于Al是铁素体形成元素,高铝含量合金中,铁素体相体积分数大

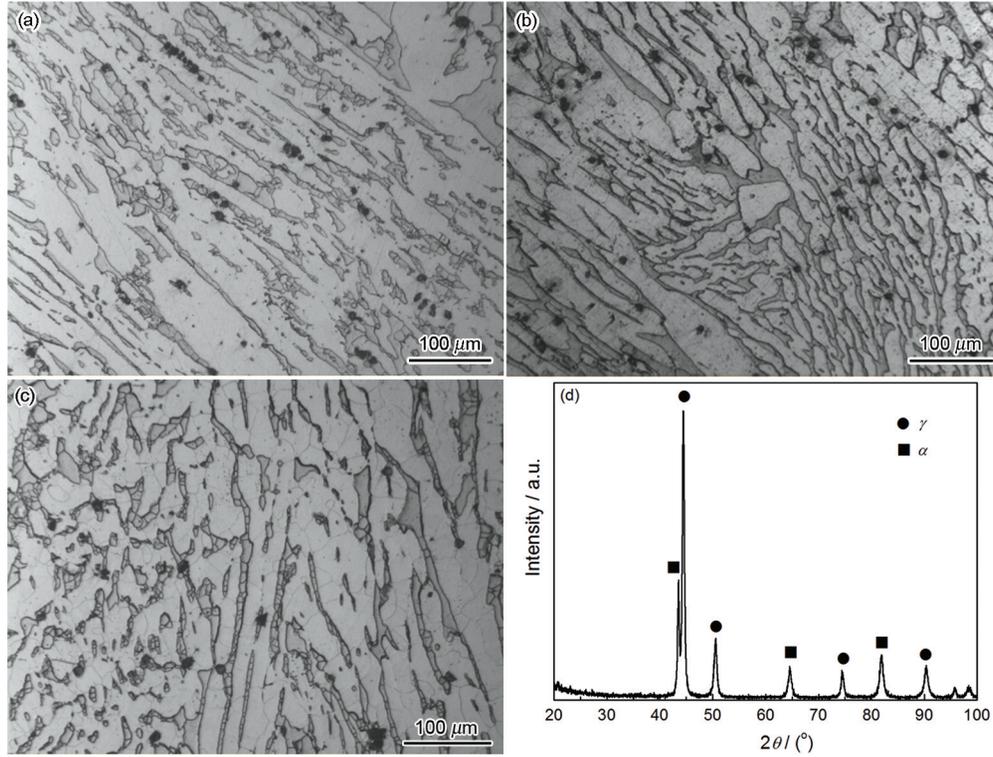


图2 不同轧制温度下铝含量为1.5%的304不锈钢的显微组织和XRD图谱
 Fig.2 OM images and XRD pattern of the alloy with the content of 1.5% Al at different rolling temperatures (a) 550°C; (b) 600°C; (c) 650°C; (d) XRD

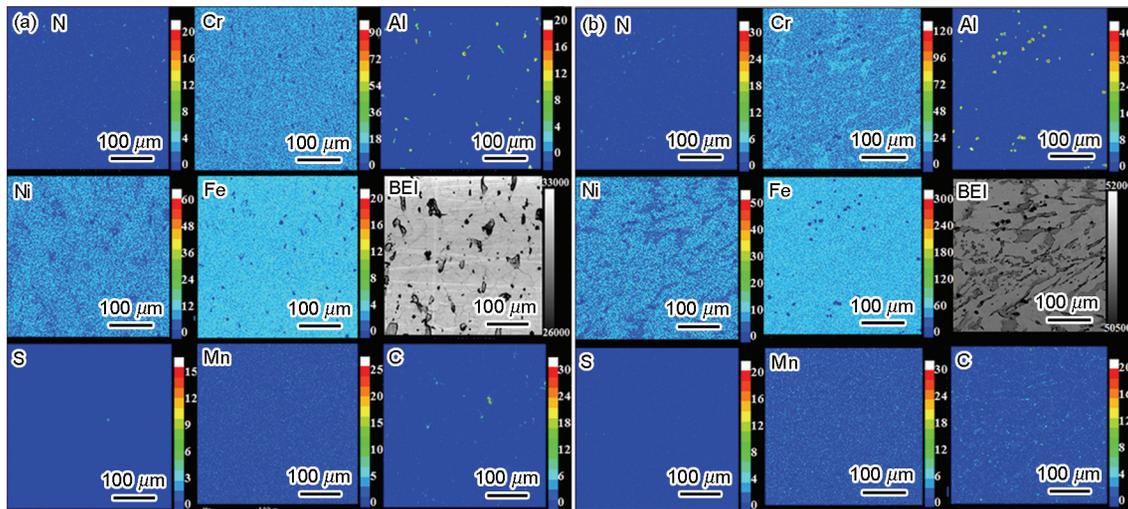


图3 304不锈钢温轧板的电子探针分析及元素分布
 Fig.3 EPMA and elemental distribution of the warm-rolled 304 alloys with the contents of 1%Al (a) and 1.5%Al (b)

表2 含1.5%Al的304不锈钢不同轧制温度下的铁素体含量和平均晶粒尺寸

Table 2 Ferrite content and average grain size of the 304 alloys with 1.5%Al at different warm-rolled temperatures

Temperature / °C	Ferrite / %	Average grain size / μm
550	21.0	14.61
600	18.4	18.89
650	14.1	25.48

表3 含1%Al的304不锈钢不同轧制温度下的铁素体含量和平均晶粒尺寸

Table 3 Ferrite content and average grain size of the 304 alloys with 1%Al at different warm-rolled temperatures

Temperature / °C	Ferrite / %	Average grain size / μm
550	8.5	21.05
600	6.3	22.27
650	4.0	24.91

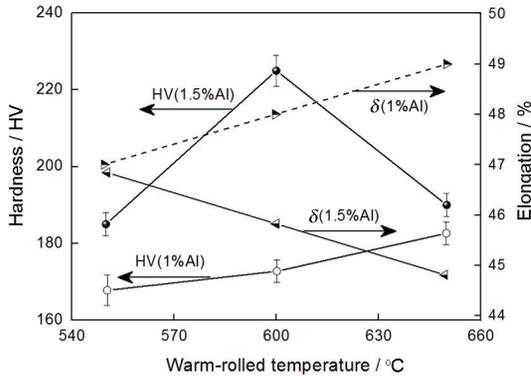


图4 不同轧制温度下304不锈钢的硬度和伸长率
Fig.4 Hardness and elongation of the 304 stainless steel at different rolling temperatures (% , mass fraction)

幅度提高,在外界力的作用下,铁素体和奥氏体的变形能力不一样,奥氏体由于其面心立方结构,位错运动的阻力即派-纳力相对较低,容易在力的作用下发生变形,所以拉伸过程中裂纹容易在铁素体和奥氏体的相界处产生,因此在相同的轧制温度下,铝含量较高的合金表现出较差的塑性变形能力^[10]。

不同轧制温度下304不锈钢的应力-应变曲线和力学性能如图5所示,加铝后两种合金显示了良好的塑性变形能力,拉伸过程都经历了弹性-塑性-屈服-断裂过程,其中1%Al合金的变形能力大大提高。两种含量合金的屈服强度都随着轧制温度的升高变化不大,而含1.5%Al合金的屈服强度整体高于含1%Al合金的屈服强度,这是因为随Al元素增多,形成了较多的铁素体,铁素体中的固溶碳、氮原子具有较大的扩散能力和足够时间向位错线上聚集,从而钉扎位错,在外加作用下,开动位错源而进行逐步滑移所需的外力比较大,抵抗塑性变形的能力强,经受外力时的抗力增大^[11],导致了较高的屈服强度。而1.5%Al合金的抗拉强度整体低于1%Al的合金,一方面由于铝含量较低合金中奥氏体成分较多,受外力时容易拉伸,使应变增加,可获得较高断裂强度;另一方面低的铁素体含量使相界面数量相对较少,在屈服后继续拉伸过程中引发微裂纹的机会和数量降低,导致抗断裂能力提高。

不同轧制温度下304不锈钢拉伸断口形貌如图6所示,两种合金的断口均是由直径比较大的等轴韧窝(5~15 μm)和周围分布的细小韧窝(≤5 μm)构成,三个轧制温度下合金的断裂形式相似,都是属于韧性断裂。含1%Al合金断口大韧窝旁分布的小韧窝数量较多,在拉伸后期形成的气孔较多,延缓了基体裂纹的出现,表现出很强的抗断裂能力,这与抗拉强度分析结果相一致。从图6b~c中,还可以发现部

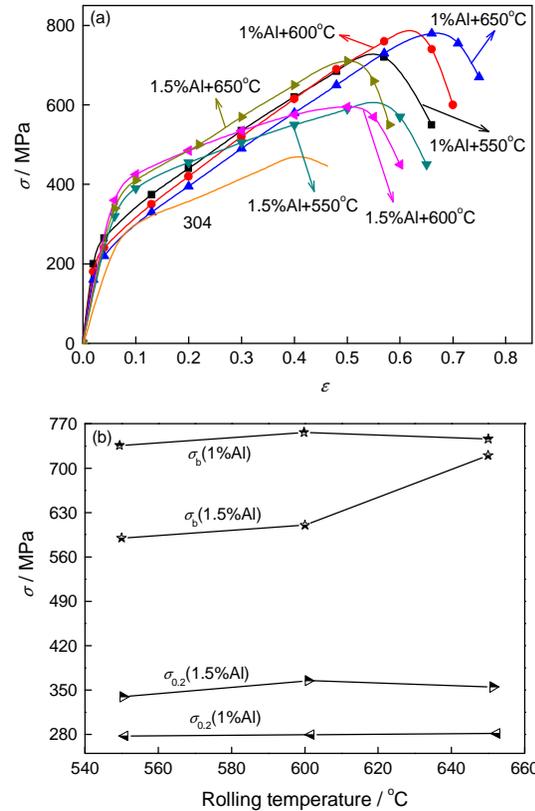


图5 不同轧制温度304不锈钢的应力应变曲线和力学性能(a)应力-应变曲线;(b)屈服强度和抗拉强度

Fig.5 The tensile stress-strain curves, yield strength and tensile strength of the 304 stainless steel at different rolling temperatures (% , mass fraction) (a) stress-strain curves; (b) yield strength and tensile strength

分区域存在一些平坦的台阶,说明断口形貌为韧窝加台阶。从图6a~c中,可以观察到大小韧窝的数量和形态比较相近,没有发现明显的断裂平台,都属于韧窝断裂,导致了相似的变形能力即伸长率相当,与图4的结果相符。从图6d~f中,可看到断面主要是大的韧窝凹坑,且深度较大,表明拉伸过程中发生了强烈的拔出现象,抗外力变形能力增强。

2.3 耐腐蚀性能

不同轧制温度下两种铝含量的304不锈钢的耐腐蚀实验结果如图7所示,可看出,两种铝含量的试样晶间腐蚀速率都随着轧制温度的升高而逐渐降低,在相同的轧制温度下,铝含量为1.5%的304不锈钢具有较好的耐晶间腐蚀性能,其三种温度下的腐蚀速率分别为0.307、0.302和0.237 g/m²·h。晶间腐蚀是由于晶粒边缘和晶界处严重贫铬造成的,实验中Al元素的加入会促进铁素体的形成,使原来的单相奥氏体组织转变成了双相组织,研究表明铁素体和奥氏体的界面能低于单一奥氏体的界面能,使得铬原子在铁素体中的扩散速率比在奥氏体中快两个数量级左右^[12],因此,由于单相奥氏体组织中所造成

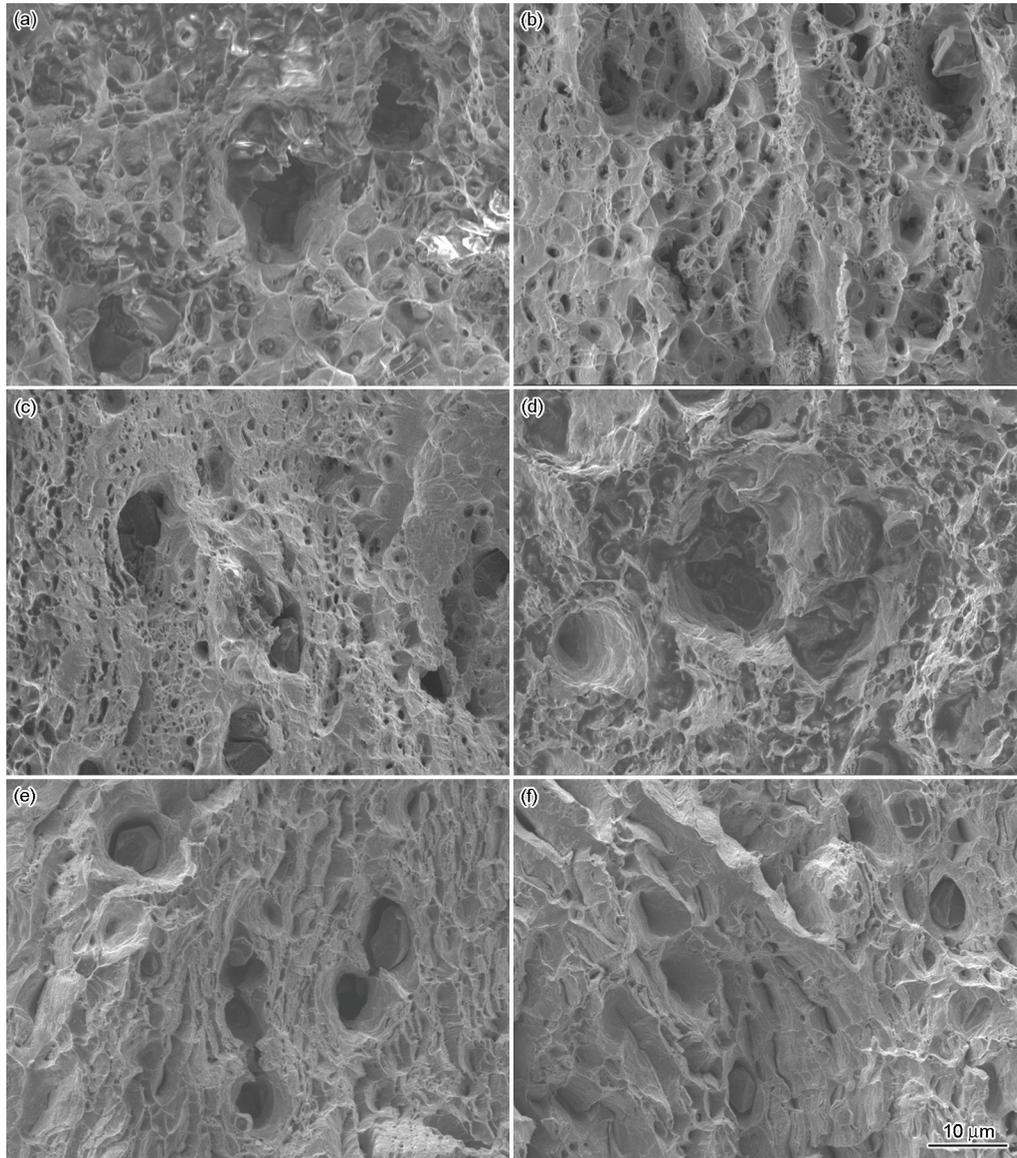


图6 不同轧制温度304不锈钢拉伸断口形貌

Fig.6 Tensile fracture morphologies of the 304 stainless steel at different rolling temperatures (a) 1% Al+550°C; (b) 1%Al+600°C; (c) 1%Al+650°C; (d) 1.5%Al+550°C; (e) 1.5%Al+600°C; (f) 1.5%Al+650°C

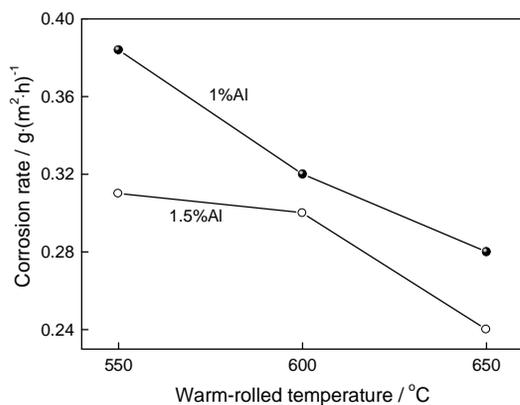


图7 不同轧制温度下304不锈钢温轧态的耐晶间腐蚀速率

Fig.7 Intergranular corrosion rate of the 304 stainless steel at different rolling temperatures (% mass fraction)

的贫铬将会得到补偿,保证了钝化膜的持久性;同时,加入的Al原子会优先与组织中的C原子反应形成化合物,既能消耗一部分C原子,又能阻碍C原子向晶界的扩散,起到一定的屏蔽效果,使得晶界处碳化铬的生成量减少,削弱了不锈钢的贫铬现象^[13]。另一方面,固溶在基体中的Al容易形成氧化铝膜^[14],因此,相同轧制温度下1.5%Al不锈钢的耐腐蚀性较好。随轧制温度升高,C原子在奥氏体中的溶解量增加,使晶界处与铬结合的C含量降低,也会阻止贫铬,所以随轧制温度增加,耐腐蚀性会提高。

3 结论

(1) 含Al元素的304不锈钢温轧态组织中,黑色铁素体相呈现条状、短杆状及部分颗粒状分布在白

色奥氏体基体上,并伴有黑色相析出,组织分布具有明显的方向性;大部分Al元素固溶在基体中,黑色相含有Al、N及少部分C元素,可知为氮化铝及其他碳化物的富集相。

(2) 含Al元素的304不锈钢硬度随轧制温度的升高逐渐增加,两种合金硬度最大值分别达到182和227HV;随轧制温度的提高,含1%Al不锈钢的伸长率逐渐升高,而含1.5%Al不锈钢的伸长率逐渐下降,但基本都保持在47%左右。含铝合金变形能力大幅度提高,其中1%Al合金的抗拉强度达到766MPa。

(3) 两种合金的断口均是由直径比较大的等轴韧窝(5~15 μm)和周围分布的细小韧窝($\leq 5\mu\text{m}$)构成,三个轧制温度下合金的断裂形式相似,都是属于韧性断裂。

(4) 随轧制温度增加,不锈钢耐腐蚀性升高,相同轧制温度下1.5%Al不锈钢的耐腐蚀性较好。

参考文献

- [1] Luo W, Wang J, Yan J, et al. Low temperature salt bath nitriding of 304 austenitic stainless steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2012, 33(10): 107
(罗伟,王均,闫静等. 304奥氏体不锈钢低温盐浴渗氮处理[J]. 材料热处理学报, 2012, 33(10): 107)
- [2] Gao Y K. Influence of impact enhancements on tensile property of 304 austenite steel [J]. Journal of Materials Engineering, 2014, 0(8): 36
(高玉魁. 冲击强化对304奥氏体不锈钢拉伸性能的影响[J]. 材料工程, 2014, 0(8): 36)
- [3] Marion R. Laure M, Kevin G G, et al. Dissolution and oxidation behavior of various austenitic steels and Ni rich alloys in lead-bismuth eutectic at 520 $^{\circ}\text{C}$ [J]. Journal of Nuclear Materials, 2016, 468: 153
- [4] Xu X X, Zhang X F, Chen G L. Improvement of high-temperature oxidation resistance and strength in alumina-forming austenitic stainless steels [J]. Materials Letters, 2011, 65(21-22): 3285
- [5] Du N, Ye C, Tian W M, et al. 304 stainless steel pitting behavior by means of electrochemical impedance spectroscopy [J]. Journal of Materials Engineering, 2014, (6): 68
(杜楠,叶超,田文明等. 304不锈钢点蚀行为的电化学阻抗谱研究[J]. 材料工程, 2014, (6): 68)
- [6] Yan X Y, Sun Y F, Zhang Y, et al. Effects of Al on high temperature oxidation resistance of ZG40Gr25Ni20 wear-resistance and heat-resistance steel [J]. Foundry Technology, 2010, 31(3): 292
(闫兴义,孙玉福,张炎等. Al对ZG40Gr25Ni20抗磨耐热钢高温抗氧化性的影响[J]. 铸造技术, 2010, 31(3): 292)
- [7] Keietsu K, Yukio M, Nariaki O. Development of corrosion-resistant improved Al-doped austenitic stainless steel [J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417: 892
- [8] La P Q, Li Y F, Liu S G, et al. The corrosion resistance of 316L stainless steel with Al [J]. Iron Steel, 2010, 45(5): 71
(喇培清,李玉峰,刘闪光等. Al元素对316L不锈钢组织和室温力学性能的影响[J]. 钢铁, 2010, 45(5): 71)
- [9] La P Q, Meng Q, Sa X R, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-rolled high aluminum 304 stainless steel [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2014, 35(6): 55
(喇培清,孟倩,撒兴瑞等. 高铝304不锈钢热轧态的显微组织和力学性能[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(6): 55)
- [10] Shi D K. Fundamentals of Materials Science [M]. Beijing: China Machine Press, 2015
(石德珂. 材料科学基础[M]. 北京: 机械工业出版社, 2015)
- [11] Liu S F, Zhang Y, Han H, et al. Effect of Al4C3 and Ce on as-cast microstructure and properties of AZ91D magnesium alloy [J]. Foundry, 2009, 58(6): 546
(刘生发,张元,韩辉等. Al4C3和Ce对AZ91D镁合金铸态显微组织和性能的影响[J]. 铸造, 2009, 58(6): 546)
- [12] Hu B, Trotter G, Baker I, et al. The effects of cold work on the microstructure and mechanical properties of intermetallic strengthened alumina-forming austenitic stainless steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46A: 3773
- [13] He L F, Roman P, Leng B, et al. Corrosion behavior of an alumina forming austenitic steel exposed to supercritical carbon dioxide [J]. Corrosion Science, 2014, 82: 67
- [14] Yan Y F, Xu X Q, Zhou D Q, et al. Hot corrosion behavior and its mechanism of a new alumina-forming austenitic stainless steel in molten sodium sulphate [J]. Corrosion Science, 2013, 77: 202

(责任编辑:吴岩)