

# 塑性变形及固溶处理对奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的协同作用研究

张晓嵩<sup>1</sup> 徐勇<sup>1,2,3</sup> 张士宏<sup>1</sup> 程明<sup>1</sup> 赵永好<sup>2</sup> 唐巧生<sup>3</sup> 丁月霞<sup>3</sup>

1 中国科学院金属研究所 沈阳 110016

2 南京理工大学材料科学与工程学院 南京 210016

3 江苏华阳金属管件有限公司 镇江 212400

**摘要** 研究了固溶处理制度对不同变形量下的AISI 304奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的影响规律。采用室温单向拉伸实验获取了不同变形量下的AISI 304不锈钢试样,通过XRD测量了其中由于形变诱发的马氏体相的含量,采用电化学动电位再活化法(EPR)研究了固溶处理温度及时间对不同变形量下AISI 304不锈钢晶间腐蚀的影响。实验结果表明,AISI 304不锈钢晶间腐蚀程度随着变形量的增加而提高,而随着固溶处理温度和时间增加而降低。其原因是由于AISI 304不锈钢形变诱发马氏体相变行为所引起的微观组织变化及其导致的固溶处理初期C元素的偏聚在不同固溶条件下的回复程度不同,从而对后续晶间腐蚀性能产生显著影响。

**关键词** 奥氏体不锈钢,塑性变形,马氏体相变,固溶处理,敏化度,晶间腐蚀

中图分类号 TG142.1, TG172

文章编号 0412-1961(2017)03-0335-10

## Research on the Collaborative Effect of Plastic Deformation and Solution Treatment in the Intergranular Corrosion Property of Austenite Stainless Steel

ZHANG Xiaosong<sup>1</sup>, XU Yong<sup>1,2,3</sup>, ZHANG Shihong<sup>1</sup>, CHENG Ming<sup>1</sup>, ZHAO Yonghao<sup>2</sup>,  
TANG Qiaosheng<sup>3</sup>, DING Yuexia<sup>3</sup>

*1 Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China*

*2 School of Materials and Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210016, China*

*3 Jiangsu Huayang Metal Pipes Co. Ltd., Zhenjiang 212400, China*

Correspondent: XU Yong, associate professor, Tel: (024)83973121, E-mail: yxu@imr.ac.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (No.51304186) and China Postdoctoral Science Foundation (No.2016M590454)

Manuscript received 2016-07-05, in revised form 2016-12-09

**ABSTRACT** AISI 304 austenite stainless steel was applied extensively in the modern industry due to its good properties on mechanics and corrosion resistance. However, there is severe intergranular corrosion when the AISI 304 was working at the temperature 420~850 °C called sensitizing temperature. This phenomenon was more obvious with increase of strain. In addition, this effect can not be removed completely even with the heat treatment subsequently. In present work, the influence of solution treatment and plastic deformation on the intergranular corrosion property of AISI 304 was investigated. The specimens subjected to different strain were obtained by the uniaxial tensile tests at room temperature. XRD was used to measure the fraction of martensitic phase which was induced by deformation. Optical metal-

资助项目 国家自然科学基金项目 No.51304186 及中国博士后科学基金项目 No.2016M590454

收稿日期 2016-07-05 定稿日期 2016-12-09

作者简介 张晓嵩,男,1985年生,硕士生

通讯作者 徐勇, yxu@imr.ac.cn, 主要从事高性能均质合金变形机理及微观组织演变的研究,以及管材和板材液压成形技术和装备的研发与应用

DOI 10.11900/0412.1961.2016.00284

lographic microscope was applied to observe the evolution of microstructure. The influence of various deformation values, solution temperature and holding time on intergranular corrosion was quantitative analyzed by electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR) method. Experimental results showed that the degree of the intergranular corrosion increased with the increase of deformation, and with the decrease of solution temperature and holding time. It is indicated that since the solubility of carbon in martensite and austenite is discrepant, the content of carbon in the grains recrystallized is discrepant too. The more martensite is transformed, the more chromium carbide is formed in the grain boundary after sensitization. This phenomenon causes poor intergranular corrosion resistance due to the lack of chromium. In addition, the carbon segregation which is caused by plastic deformation will relieve with the rise of solution temperature and holding time. It is because that the carbon atom is more active at higher temperature, and the distribution of carbon is more homogeneous with the extended holding time. Then the quantity of chromium carbide will decrease in solution treatment process. Consequently the chromium depletion will be mitigated. From the above, a uniform solution treatment condition is not suitable for austenite stainless steel with the effect of martensitic transformation in cold working. Flexible scheme can be employed to insure better combination property of products.

**KEY WORDS** austenite stainless steel, plastic deformation, martensitic transformation, solution treatment, sensitization, intergranular corrosion

奥氏体不锈钢因具有高强度、可焊接性、抗腐蚀性和良好的成形性等许多优异的特性<sup>[1,2]</sup>,在宇航、化工、汽车、食品机械、医药、仪器仪表、能源及建筑装饰等行业中获得广泛的应用。而其之所以能够获得高的强度和优异的塑性是源于在室温变形过程中发生形变诱发马氏体相变,同时可以带来相变增塑效应,即 TRIP (transformation induced plasticity) 效应<sup>[2-5]</sup>,因此易于冷轧、拉深、冲压和液压成形等冷加工成形。而奥氏体不锈钢优良的抗腐蚀性是因其成分中含有的 Cr 元素,使钢表面生成一层致密的钝化膜,防止其基体被破坏<sup>[6]</sup>。但奥氏体不锈钢在 420~850 °C 的敏化温度范围内使用时,钢中的 C 极易以富 Cr 碳化物的形式析出,使得晶界和邻近区域的 Cr 含量下降,形成贫 Cr 区,此时如遇到腐蚀性介质,极易沿晶界或晶界附近发生腐蚀,使晶粒之间丧失结合力,形成局部破坏,该现象称之为晶间腐蚀。晶间腐蚀从材料表面开始,沿着晶界向内部发展,使晶粒间的结合能力大大削弱,遭受这种局部腐蚀的不锈钢在外形以及尺寸上并没有明显变化,但钢的强度、塑性以及韧性急剧降低<sup>[7]</sup>,严重影响了不锈钢制品的使用寿命。

很多学者针对固溶处理制度以及敏化温度对奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的影响开展了研究<sup>[8-12]</sup>。张根元和吴晴飞<sup>[13]</sup>采用电化学动电位再活化法 (electrochemical potentiodynamic reactivation, EPR) 研究了 950 和 1050 °C 2 种固溶温度下 304 不锈钢的晶间腐蚀敏化度、敏化时间和敏化温度之间的关系,结果发现 1050 °C 固溶条件下的 AISI 304 的抗晶间腐蚀性能要优于 950 °C 下的试样。孙晓燕

等<sup>[14]</sup>采用浸泡方法研究了 1100 °C、0.25~2 h 的固溶条件对 316L 奥氏体不锈钢晶间腐蚀性能的影响,并用光学显微镜观察了不同热处理状态 316L 不锈钢的显微组织与腐蚀形貌的演变,认为在 1100 °C 下,保温时间为 0.5~1 h 的试样具有较好的综合性能。但是形变诱发马氏体相变不仅会影响成形后不锈钢制品的焊接性能,也会加大其晶间腐蚀倾向。而且形变诱发的马氏体相的含量、结构和分布随着变形量的不同而变化,采用统一的固溶处理制度不能确保完全消除由于相变所引发的组织变化,因此对后续的敏化行为和腐蚀性能会产生显著影响。Garcia 等<sup>[15]</sup>的研究虽然考虑了变形对 304 不锈钢晶间腐蚀性能的影响,但是实验所采用的固溶条件较为单一,仅在 1050 °C 条件下对试样进行了 15 min 的固溶处理,时间较短,处理不够充分。目前仍然缺乏针对塑性变形后奥氏体不锈钢的固溶处理制度对晶间腐蚀性能影响的系统研究。因此,本工作以 AISI 304 奥氏体不锈钢为例,综合分析了不同变形量下固溶温度和保温时间对其敏化度的影响,进一步阐明塑性变形和固溶处理制度对奥氏体不锈钢的微观组织演变及晶间腐蚀性能的协同作用机制。

## 1 实验方法

实验材料为英国 Goodfellow Cambridge 提供的 AISI 304 奥氏体不锈钢,供货态为冷轧退火态,厚度为 0.7 mm。化学成分(质量分数,%)为: C 0.05, Cr 18, Ni 8.07, Mn 1.12, Si 0.05, P 0.02, S 0.01, N 0.043, Fe 余量。在进行相关实验前为保证实验用不锈钢

为全奥氏体相,对试样进行 1100 °C、1 h 的高温固溶处理。

拉伸实验设备采用 MTS 5105 型微机控制电子万能试验机,拉伸试样按照 GB/T228-2002 进行制备,实验温度为 20 °C,应变速率为  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,变形量分别为 0 (未变形)、30% 和 50%。

奥氏体不锈钢中马氏体相含量的测定在 D8 advance X 射线衍射仪(XRD)上进行,使用参数为  $\text{Cu K}\alpha$ 、40 kV、300 mA,最大输出功率为 18 kW,X 射线源的宽度约为 5 mm,衍射角度为  $2\theta=40^\circ\sim 100^\circ$ 。X 射线入射光在水平方向的投影与拉伸载荷的方向平行。在进行实验前需将机械减薄过程中引入试样表面的应变层通过电解抛光去除,电解抛光选用 10% 的  $\text{HClO}_4$  酒精溶液,电压约为 35 V,电流为 1 mA。

截取变形后的拉伸试样的平行段部分,取样面积为  $10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$ ,再对材料进行不同温度和时间的高温固溶处理,固溶温度分别为 950、1000、1050、1100 和 1150 °C,保温时间分别为 0.5 和 1 h;水冷后再进行敏化处理,敏化温度为 650 °C,时间为 2 h,然后空冷。热处理工艺如图 1 所示。

晶间腐蚀倾向的量化方法采用的是电化学动电位再活化法(electrochemical potentiodynamic reactivation, EPR)。实验设备为 PATSTAT4000 电化学工作站。电化学实验测试采用三电极电解池体系,其中,工作电极为实验用 AISI 304 不锈钢电极,辅助电极为 Pt 片,参比电极为饱和甘汞电极(SCE)。参比电极通过饱和 KCl 溶液和盐桥与研究体系相连。电解质溶液内盐桥靠近电极表面。本实验所使用的电解质溶液为 0.01 mol/L 的 KSCN 和 0.5 mol/L 的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。

为了进行不锈钢微观组织的观测,对试样进行冷镶、机械抛光、电解抛光,用 10% 草酸酒精溶液进行电解腐蚀,然后采用 Axovert 200 MAT 型金相显微镜(OM)对试样金相组织进行观察。

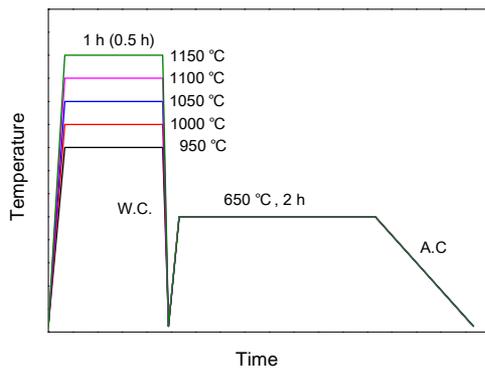


图1 热处理工艺示意图

Fig.1 Schematic of heat treatment process method

## 2 实验结果

### 2.1 不同变形量下马氏体相转变量的变化

图 2a 为单向拉伸不同变形量条件下 AISI 304 不锈钢的 XRD 谱。为进一步定量分析马氏体含量的变化,采用直接比较法对图中衍射峰进行定量计算<sup>[17]</sup>。假定晶粒均为随机取向,各相  $i$  的体积分数  $V_i$  可以依据其衍射峰的积分强度  $I$  来计算,公式如下<sup>[18]</sup>:

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_i^j}{R_i^j}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\gamma^j}{R_\gamma^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_\varepsilon^j}{R_\varepsilon^j}} \quad (1)$$

式中, $n$  为各相的衍射峰总数,包括奥氏体相  $\gamma$ 、马氏体相  $\alpha'$  及  $\varepsilon$ ;  $I_i^j$  为  $i$  相的  $(hkl)$  晶面的积分强度;  $R_i^j$  是指  $i$  相的  $[hkl]$  晶面的理论计算强度,可以利用式(2)计算得到<sup>[19]</sup>:

$$R_{hkl} = \left( \frac{1}{V^2} \right) \left[ F^2 |P \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] \exp(-2M) \quad (2)$$

式中, $V$  为单位晶胞的体积, $\gamma$ 、 $\alpha'$  和  $\varepsilon$  分别为  $45.88 \times 10^{-3}$ 、 $23.64 \times 10^{-3}$  和  $21.57 \times 10^{-3} \text{ nm}^3$ <sup>[20]</sup>;  $F$  是结构因子,它是通过不同晶面  $[hkl]$  的特定原子散射系数  $f$  来计算的,而  $f$  则是基于 304 不锈钢的成分计算得到<sup>[21]</sup>,其

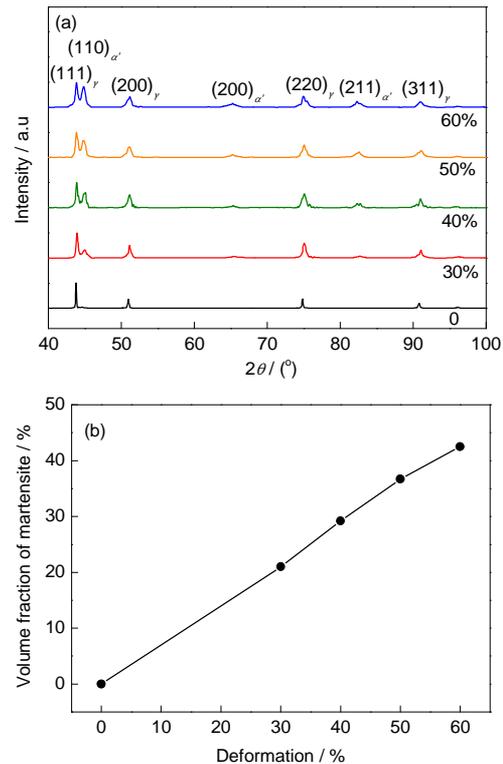


图2 不同变形量下 304 不锈钢的 XRD 谱和马氏体相含量

Fig.2 XRD spectra of AISI 304 under uniaxial tensile experiment (a) and volume fraction of martensite in the deformation (b)

值如表1所示; $P$ 为多重性因子,是对于某一特定晶面族所包含的晶面数量,其值如表2所示; $\theta$ 为衍射角; $\exp(-2M)$ 为 Debye-Waller 温度因子 (Debye-Waller factor, DWF)<sup>[19]</sup>,其中 $M$ 因子根据 Debye 函数、元素特征温度和原子质量计算得到,可在相关文献中<sup>[21]</sup>查表获取。DWF 用来消除由 X 射线引起的原子振动所导致的偏移误差,不同晶向的值如表3所示。

马氏体相按照晶体结构的不同可以分为 bcc 型的  $\alpha'$  马氏体和 hcp 型的  $\varepsilon$  马氏体,在室温拉伸情况下,有研究<sup>[19]</sup>表明, $\gamma$  奥氏体与  $\alpha'$  马氏体的衍射峰均可以清晰地观测到,而  $\varepsilon$  马氏体几乎观测不到衍射峰,在本实验所得的 XRD 谱中同样未显示  $\varepsilon$  马氏体所对应的衍射峰,这是由于在高应变下,作为中间相的  $\varepsilon$  马氏体很快转化成了  $\alpha'$  马氏体<sup>[22]</sup>,因此公式中  $I_{\varepsilon}^j=0$ 。计算得到马氏体体积分数随变形量的变化关系,如图2b所示。由图2b可以看出,随着变形量的增加,马氏体相的含量也逐渐增加。当材料未发生变形时,经过充分固溶处理的试样内部的马氏体含

量很低,接近于0。当变形量分别上升至30%、40%、50%和60%时,经过计算得到马氏体相的含量分别为21.0%、29.2%、36.7%和42.5%,呈现单调上升的趋势。

## 2.2 不同变形量下敏化度的变化

EPR 实验过程为从开路电位(open circuit potential, OCP)以某一恒定速率扫描至钝化电位,然后立即控制电位从钝化电位回扫至活化区,在扫描曲线上,会出现一个活化峰和再活化峰,图3为其实验原理示意图,用  $I_a$  表示正向扫描时最大活化阳极扫描电流,  $I_r$  为反向扫描时最大再活化扫描电流,再活化率用  $R_a$  来标示,用来评价材料晶间腐蚀敏感性,数值越高,晶间腐蚀敏感性就越高。 $R_a$  称为敏化度<sup>[23]</sup>。表达式如下:

$$R_a = \frac{I_r}{I_a} \quad (3)$$

图4为不同变形量下不锈钢试样在1000和1150℃固溶1h、650℃敏化处理2h后的极化曲线

表1 AISI 304 不锈钢在 X 射线下的原子散射系数  
Table 1 Atomic scattering factors ( $f$ ) of AISI 304 under X-Ray

$\gamma$ (fcc)			$\alpha'$ (bcc)			$\varepsilon$ (hcp)		
[ $hkl$ ]	( $\sin\theta$ )/ $\lambda$	$f$	[ $hkl$ ]	( $\sin\theta$ )/ $\lambda$	$f$	[ $hkl$ ]	( $\sin\theta$ )/ $\lambda$	$f$
[111]	2.4099	17.55	[110]	2.4571	17.39	[100]	2.2726	18.00
[200]	2.7681	16.37	[200]	3.4724	14.51	[101]	2.5772	17.00
[220]	3.9324	13.46	[211]	4.2574	12.86	[102]	3.3325	14.84
[311]	4.6086	12.27	[220]	4.8263	11.90			

Note:  $\theta$ —diffraction angle of a special crystal plane;  $\lambda$ —wave length of the X-ray which is used,  $\lambda=0.20$  nm

表2 AISI 304 不锈钢中各相的多重性因子  
Table 2 Multiplicity factors ( $P$ ) for the phases present in AISI 304

$\gamma$ (fcc)		$\alpha'$ (bcc)		$\varepsilon$ (hcp)	
[ $hkl$ ]	$P$	[ $hkl$ ]	$P$	[ $hkl$ ]	$P$
[111]	8	[110]	12	[100]	6
[200]	6	[200]	6	[101]	12
[220]	12	[211]	24	[102]	12
[311]	24	[220]	12		

表3 AISI 304 不锈钢的 Debye-Waller 因子  
Table 3 Debye-Waller factors (DWF) of AISI 304

$\gamma$ (fcc)			$\alpha'$ (bcc)			$\varepsilon$ (hcp)		
[ $hkl$ ]	$2\theta$ / (°)	DWF	[ $hkl$ ]	$2\theta$ / (°)	DWF	[ $hkl$ ]	$2\theta$ / (°)	DWF
[111]	43.6	0.963	[110]	44.5	0.961	[100]	41.0	0.967
[200]	50.5	0.951	[200]	64.7	0.925	[101]	46.8	0.958
[220]	74.6	0.904	[211]	82.0	0.889	[102]	61.8	0.930
[311]	90.5	0.871	[220]	96.1	0.860			

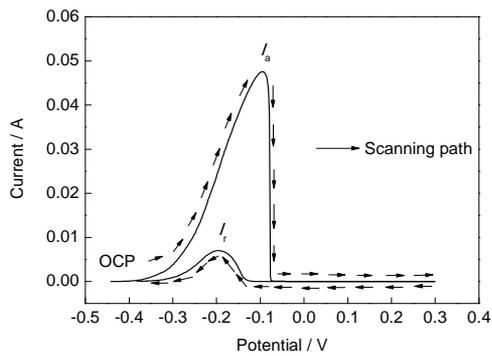


图3 敏化度在EPR曲线上的读取及计算方法  
**Fig.3** Method to read and calculate the sensitization ( $R_s$ ) using the electrochemical potentiodynamic reactivation (EPR) curve (OCP—open circuit potential,  $I_a$ —activation current,  $I_r$ —reactivation current,  $R_s=I_r/I_a$ )

及敏化度。可以看出,随着变形量的增加,活化电流变化不大,而再活化电流则呈现明显的差别。在固溶温度  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温时间  $1\text{ h}$  的条件下,30%变形量和 50%变形量的试样的敏化度分别为 22.63% 和 25.86%。用于参考的未变形试样的敏化度仅为 17.53%。在固溶温度  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ ,保温时间  $1\text{ h}$  的条件下,30%变形量和 50%变形量的试样的敏化度分别为 10.08% 和 21.45%。用于参考的未变形试样的敏化度则仅为 9.50%。出现该结果的原因是由于在活化过程中,试样电极表面都被均匀腐蚀掉,随着电压的增大,诱发试样表面形成钝化膜,使得电流逐渐减小。在再活化过程中,试样表面在正向扫描过程中形成的钝化膜会由于某些区域的贫 Cr 化而破裂溶解,随着贫 Cr 化程度的增大,该区域的腐蚀速率也

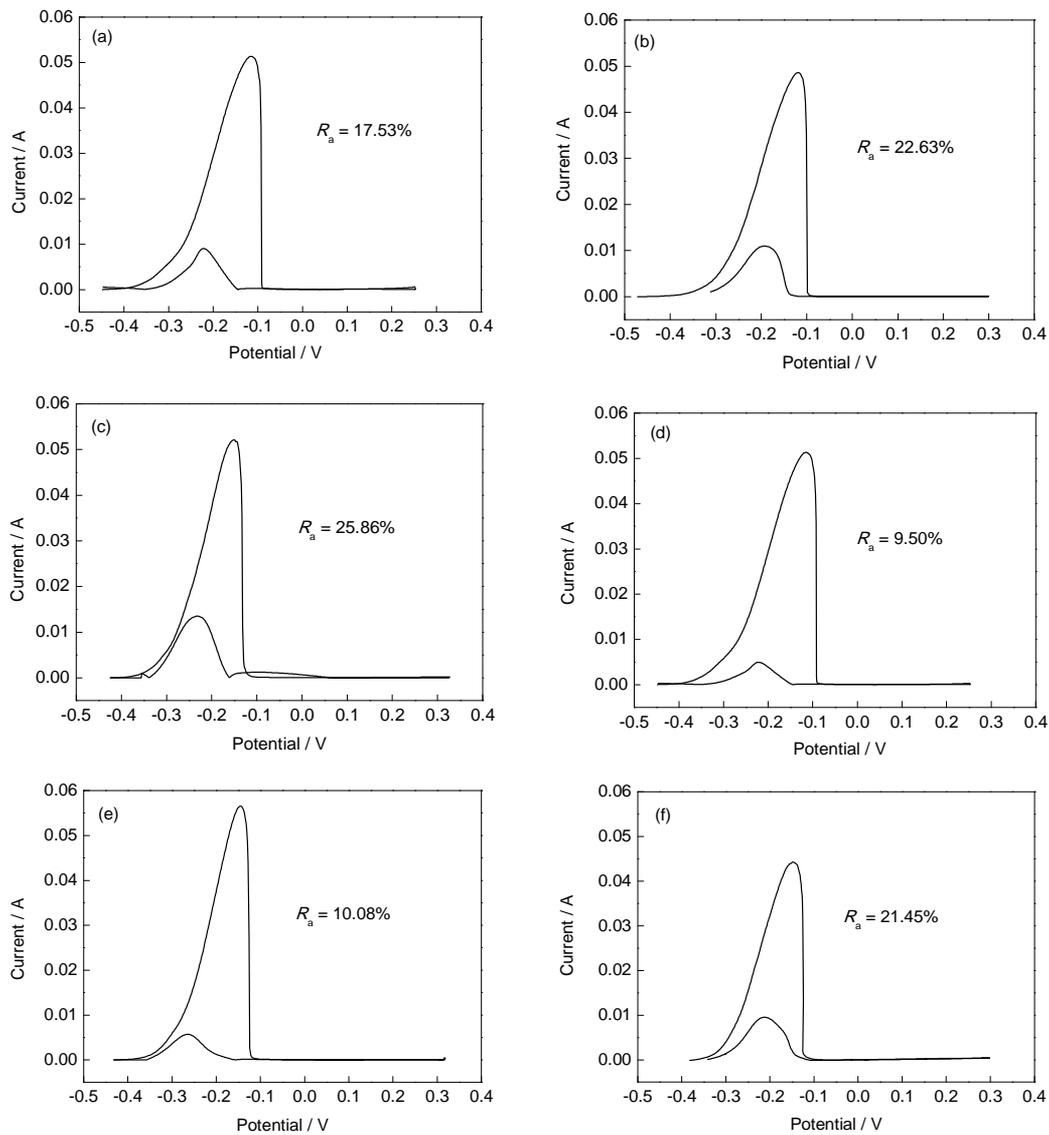


图4 不同变形量下试样的极化曲线

**Fig.4** Polarization curves of specimen under different quantity of deformation  
 (a) 0 deformation,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (b) 30% deformation,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h  
 (c) 50% deformation,  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (d) 0 deformation,  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h  
 (e) 30% deformation,  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h (f) 50% deformation,  $1150\text{ }^\circ\text{C}$  for 1 h

同时加大,即反扫峰值电流加大。从图中可以清晰观察到,再活化电流随着变形量的增加而不断升高,敏化度随着变形量的上升而上升,试样的晶间腐蚀倾向随着变形量的增加而增加。

### 2.3 不同固溶处理制度下敏化度的变化

由于实验条件较多,对单个试样的极化曲线不再一一阐述,仅给出不同固溶温度下各条件试样的敏化度变化趋势,如图5所示。由图5可以观察到,当变形量为30%,保温时间为1 h时,再活化电流呈现逐渐下降的趋势,在固溶温度超过1050 °C后下降趋势开始减缓,在950、1000、1050、1100和1150 °C下的敏化度分别为26.91%、22.63%、11.09%、10.21%和10.08%。其它条件下的试样敏化度也同样呈现该趋势。可以看到,试样的敏化度的整体趋势是随着固溶温度的增加而下降的,变形量为30%时,敏化度在固溶温度为1050 °C时下降速度开始减慢;变形量为50%时,固溶温度达到1000 °C时敏化度的下降速度即开始变慢了。

在图5中选取950和1150 °C固溶处理的试样进行分析,对比2组的4条曲线,可以看到,随着保温时间从0.5 h延长到1 h,各变形量下的试样的敏化度均呈现一定的下降趋势,变形量30%时,固溶条件

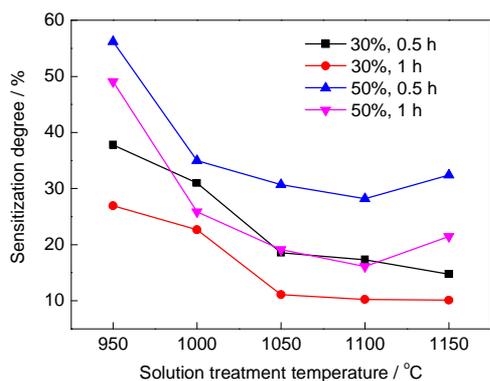


图5 不同固溶温度和时间下试样的敏化度  
Fig.5 Sensitization degree under different solution treatment temperatures and times

950 °C的试样从37.79%降低到26.91%,1150 °C的试样则从14.74%降低到了10.08%;变形量50%时,固溶条件950 °C的试样从56.21%降低到49.07%,1150 °C的试样则从32.38%降低到了21.45%。整体来说保温时间的影响并没有固溶温度的影响明显。

## 3 分析讨论

### 3.1 塑性变形对AISI 304不锈钢晶间腐蚀性能的影响

AISI 304奥氏体不锈钢在室温塑性变形时会发生形变诱发马氏体相变现象,并且随着变形量的增大,该效应越明显,试样内马氏体相含量越多。研究<sup>[24,25]</sup>表明,在固溶处理过程中,错配度较高,晶格畸变能较高的位置会首先发生再结晶,形核时间的差异会导致晶粒大小不均,先形核的晶粒较大。图2b的结果证实,在AISI 304奥氏体不锈钢中,随着变形量的增加,马氏体相的含量也不断增加,因此变形量对晶间腐蚀倾向的影响主要体现在形变诱发的马氏体相对再结晶效应的影响。

图6为固溶温度1000 °C、0.5 h的0、30%和50%变形量的试样的OM像。可以看到,变形量不同时,在保温时间较短的情况下,无变形的试样的晶粒大小和分布较为均匀,晶界平滑(图6a)。而随着变形量增加到30%时,试样内已经出现了明显的晶粒大小不均匀,晶粒的尺寸为20~80 μm,粗晶和细晶的尺寸相差3~5倍(图6b)。当变形量达到50%时,晶粒尺寸的不均匀性进一步加大,出现了较为集中的细晶区(图6c)。这说明经过大塑性变形后的固溶处理过程中,晶粒的长大程度并不一致,新晶体的形核,即再结晶并不是在各处同步发生的。

在马氏体相与奥氏体相交界面,由于位错无法穿过相界,因此在形变过程中的位错迁移会在此处形成大量的缠结和错配结构,晶格畸变能较高,使得新晶粒形核较早。由于C元素在马氏体内的溶解度要远低于奥氏体,而形变诱发马氏体相变过程是一

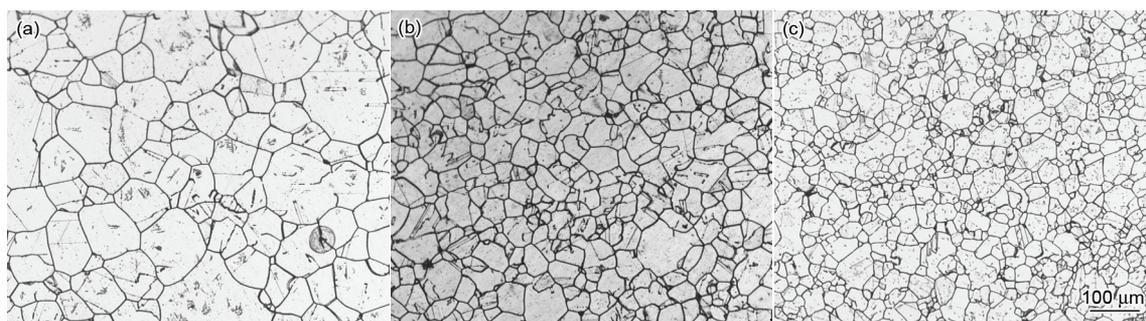


图6 固溶温度1000 °C、0.5 h的不同变形量试样的OM像  
Fig.6 OM images of samples under 0 (a), 30% (b) and 50% (c) deformations at solution treatment temperature 1000 °C for 0.5 h

个无扩散相变过程,因此在形变过程中形成的马氏体是C元素的过饱和固溶体。在高温固溶热处理的初期,马氏体相尚未发生高温逆相变,两相内的晶体缺陷如位错胞还未完全消除,此时马氏体内的C原子在高温和形变应力场的作用下会迅速通过这些缺陷形成的通道向奥氏体相扩散,该速度要远大于晶体内原子重排消除缺陷和形成新奥氏体相的速度。它们在相界处的高密度位错区形成Cottrell气团钉扎位错,从而使得相界处C元素的含量较高<sup>[26]</sup>,所以在此处再结晶形成的晶粒内C元素的含量也较高。随着保温时间的延长,相邻的尺寸相当的晶核之间不断相互合并,新形成的晶粒开始逐渐长大,长大的程度随着保温时间的增加而增加,故先形核的晶粒尺寸较大。而原始母相奥氏体内部,再结晶晶核形成相对较晚,长大过程进行得也较晚,有些则还没有发生相互吞并长大<sup>[25,27]</sup>。在以上因素共同作用的情况下,再结晶形成的晶界主要是以高能自由晶界构成的连续网状结构,这种晶界上C元素的含量比较高。

奥氏体不锈钢的晶间腐蚀相比其它腐蚀有非常明显的特点。敏化处理过程中,C倾向于与Cr形成复杂的碳化物 $Cr_{23}C_6$ 第二相,在过饱和的奥氏体中析出而分布在晶界上,这种碳化物含Cr质量分数要远高于母相,因此会在晶界处使得Cr含量迅速下降,同时在奥氏体相中,较活泼的C原子扩散速度快,而Cr原子的扩散速度较慢,无法及时补充晶界处的Cr,在两者共同作用下,不锈钢的晶界处的Cr含量会下降,发生贫Cr化。有研究<sup>[12]</sup>表明,当晶界处的Cr含量低于12%时,表面形成的钝化膜会在腐蚀介质中破裂溶解,钝态被破坏,晶粒与晶界形成大阴极-小阳极的原电池,加速了晶界区域的腐蚀,从而对试样的晶界造成破坏,割裂晶粒之间的联系,造成不锈钢的脆化。如图7所示,与未变形时(图7a)相比,在晶粒内部碳化物颗粒会沿着亚晶界呈串珠状析出,随着变形量的增大,晶粒内的亚晶界越多,碳

化物颗粒越大越明显,数量越多,分布越密集,晶界受到的腐蚀越严重,串珠状颗粒的间隙越小,最后在晶界处形成非常粗的黑色带沟(图7b和c)。在这种作用下,晶粒之间的联系被完全割裂,这也是晶间腐蚀造成不锈钢脆化的根本原因。

### 3.2 固溶温度和保温时间对 AISI 304 不锈钢晶间腐蚀性能的影响

图8为30%变形量不同固溶温度和保温时间下试样的OM像。可见随着固溶温度和保温时间的增加,不锈钢的晶粒尺寸随之增大,当固溶温度为950℃,保温时间0.5h时,晶粒的平均尺寸为23.25μm,而当固溶温度提高到1150℃,保温时间增加到1h时,晶粒的平均尺寸达到了102.45μm。

有研究<sup>[23]</sup>表明,晶粒尺寸是影响材料晶间腐蚀的一个重要因素,晶粒尺寸与达到完全敏化所需要的时间可用下式表示:

$$t_{\max,1} = \left( \frac{d_1}{d_2} \right)^{\frac{2}{3}} t_{\max,2} \quad (4)$$

式中, $d_1$ 和 $d_2$ 是2个不同晶粒的直径, $t_{\max,1}$ 和 $t_{\max,2}$ 是晶粒尺寸不同的试样分别达到完全敏化所需要的时间。在敏化阶段的任一时刻,Cr在晶界处的浓度与 $t_{\max}$ 相关,其具体表达式为:

$$C = C_0 \exp\left(-k \frac{t}{t_{\max}}\right) \quad (5)$$

式中, $C$ 是任一敏化时刻Cr在晶界处的浓度, $C_0$ 是Cr的起始浓度, $t$ 是敏化时间, $t_{\max}$ 为达到完全敏化所需要的时间, $k$ 为常数。

由以上2个公式可以得出,当 $t < t_{\max}$ 时,晶粒大的试样在晶界处的Cr的浓度要比晶粒小的试样在晶界处的Cr的浓度高,表明晶粒大的试样析出的碳化物比晶粒小的试样析出的少,其敏化度较低。这是因为虽然随着晶粒尺寸的增大,晶界表面积的减少使得单位面积析出的碳化物增多,但同时随着晶粒尺寸的增加,C原子扩散到晶界的距离要更长,在

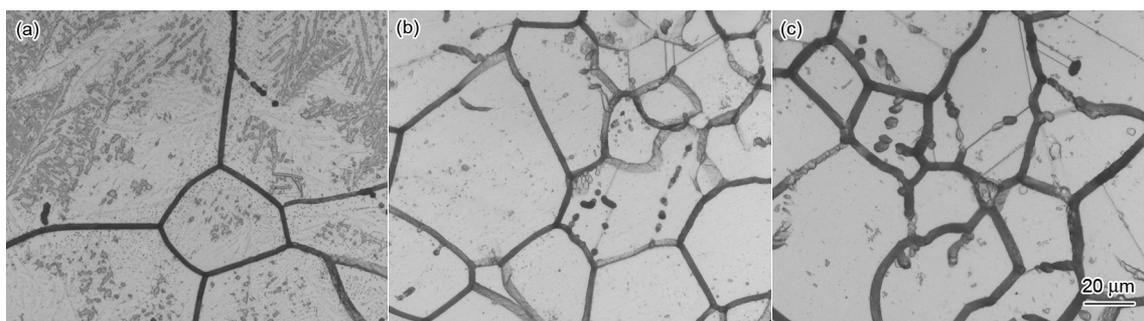


图7 1000℃固溶0.5h、650℃敏化2h后试样在不同变形量下的OM像

Fig.7 OM images of samples under 0 (a), 30% (b) and 50% (c) deformations at solution treatment temperature 1000℃ for 0.5 h, then sensitization at 650℃ for 2 h

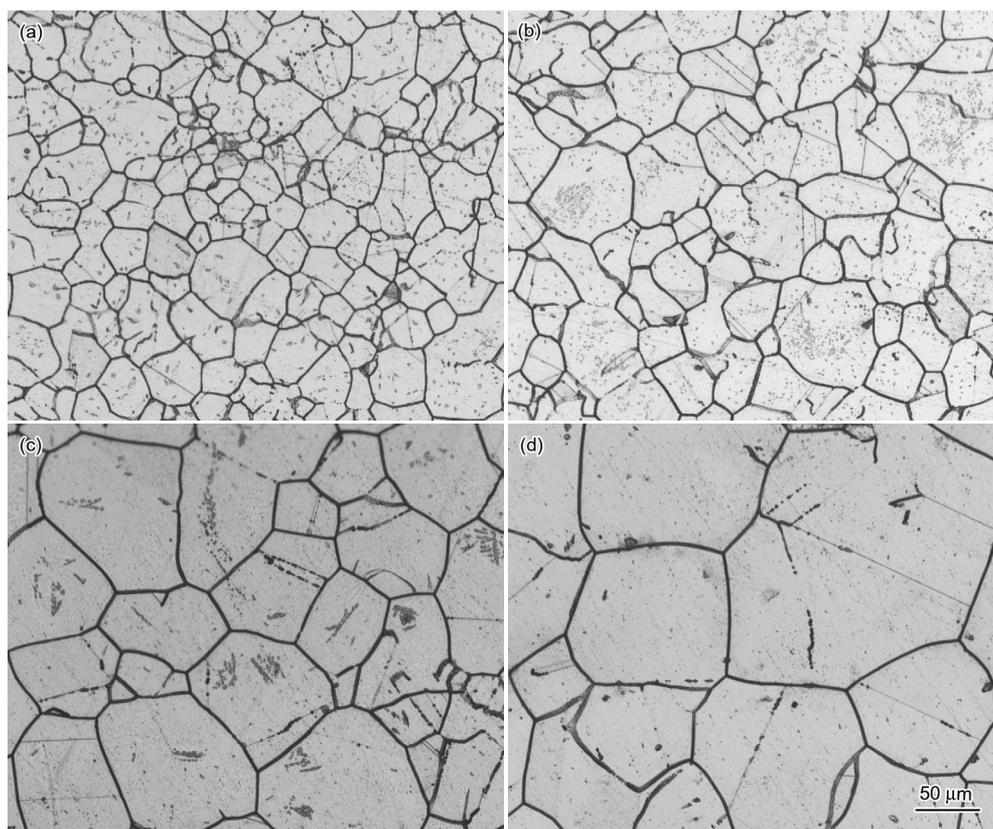


图8 变形量为30%、不同固溶时间和温度的试样OM像

Fig.8 OM images of samples under 30% deformation at different solution treatment temperatures and times  
(a) 950 °C for 0.5 h (b) 950 °C for 1 h (c) 1150 °C for 0.5 h (d) 1150 °C for 1 h

敏化时间较短的情况下,这将是一个非常重要的因素,因此会导致晶粒大的试样会比晶粒小的试样析出的碳化物少,从而使得晶粒大的敏化度比晶粒小的低。

图9为30%变形量不同固溶温度和保温时间下试样经EPR实验侵蚀后的OM像。可以观察到,当固溶温度为950 °C,保温时间为0.5 h的试样,受腐蚀晶界宽度为6~8 μm;而当固溶温度为1150 °C,保温时间为1 h的试样的受腐蚀晶界宽度为2~3 μm。晶粒较小的试样腐蚀晶界宽度明显要高于晶粒较大的试样。这说明在较长的保温时间和较高固溶温度的作用下,晶粒较大的试样的晶间腐蚀倾向较小。

在固溶过程中,再结晶形成的新的晶界的迁移过程会遭到碳化物钉扎的阻碍,而碳化物溶解需要一定时间,所以,需要经过一定的保温时间之后才能更好的促使晶界迁移,从而优化晶界特征分布,减少高能自由晶界的数量<sup>[27]</sup>。同时在加载过程中,晶体发生严重塑性变形,在其内部会产生大量亚晶界。保温时间较短的情况下,大量的亚晶界还未来得及与其它晶界反应,这些亚晶界上的畸变能也很高,同样加强了AISI 304不锈钢晶间腐蚀的倾向。另一方面,虽然在固溶处理的高温下C原子会扩散均匀化,

但当保温一段时间后,晶体内的线缺陷和点缺陷都大大减少,C元素的扩散仅能依靠少量的Frenkel缺陷继续进行,因此C元素的均匀化需要更长的保温时间。当固溶温度较低时,由于原子活性较低,C原子迁移速度较慢,当固溶温度提高,C原子的扩散运动加快;保温时间越长,C原子的扩散程度就越充分。

在固溶处理过程中材料内部会发生再结晶行为,该过程中的晶格结构的变化是一个无扩散相变过程<sup>[26]</sup>,在高温作用下,bcc结构的马氏体相通过再结晶作用转化为fcc的奥氏体相。而此时的C元素的扩散均匀化则需要一段较长时间。由EPR实验验证,在较小的30%变形量作用下的试样,经过1050 °C以上的1 h固溶处理,其敏化度下降到11.09%以下,非常接近在1150 °C完全固溶处理条件下原始未变形试样的9.50%,这说明在此固溶条件下,C元素的扩散基本已经达到均匀化。而对于变形量高达50%,且固溶条件仅为950 °C、0.5 h的试样,由于C元素未达到均匀扩散,其敏化度高达56.21%,其晶间腐蚀倾向相当严重。

综上所述,变形量对晶间腐蚀的作用主要体现在形变诱发马氏体相变造成的晶体内部微观结构变化,影响固溶初期C元素的扩散分布,从而对再结晶

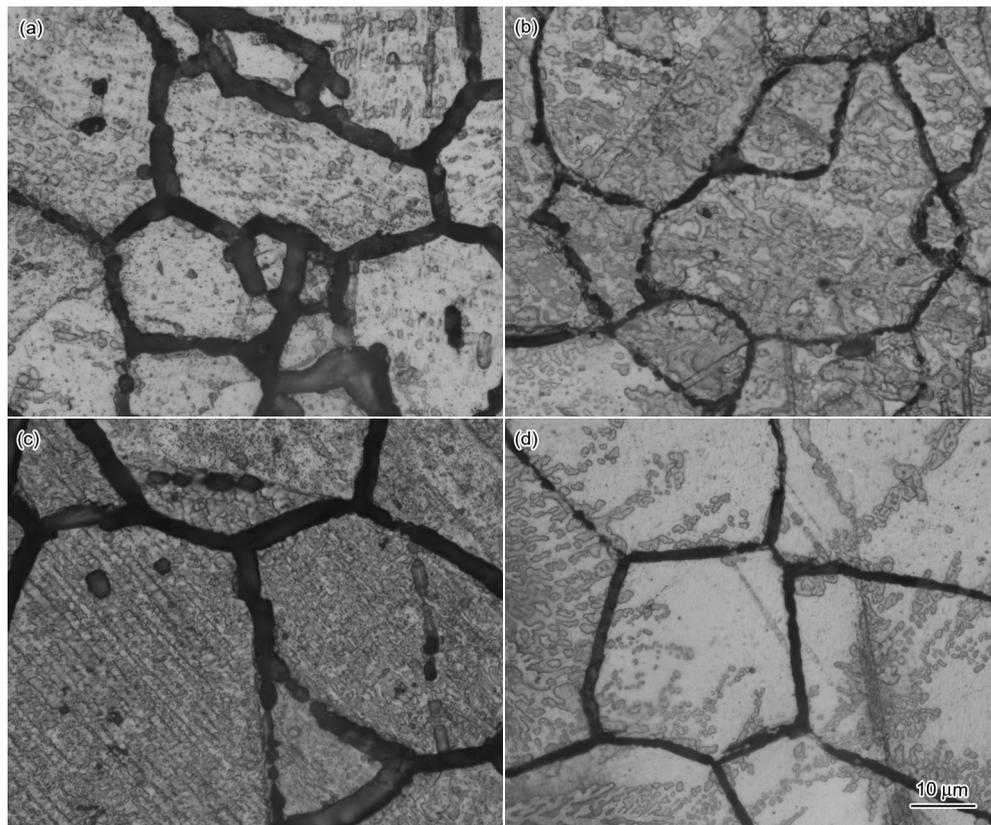


图9 变形量为30%,不同时间和温度固溶处理后的EPR试样OM像

Fig.9 OM images of EPR samples under 30% deformation at different solution treatment temperatures and times, then sensitization at 650 °C for 2 h  
(a) 950 °C for 0.5 h (b) 950 °C for 1 h (c) 1150 °C for 0.5 h (d) 1150 °C for 1 h

机制,特别是新晶界生成机制的影响,而固溶温度与保温时间的作用主要通过影响再结晶、晶粒长大和C元素扩散速度,从而影响 AISI 304 不锈钢的晶间腐蚀性能。

因此,在工业实际应用中,对于冷加工过程中有形变诱发马氏体相变效应的奥氏体不锈钢,固溶处理制度不能采取统一标准,应结合零件变形程度进行量化的热处理工艺设计,从而保证最终零件获得优异的综合性能。

#### 4 结论

(1) 随着变形量的提高, AISI 304 奥氏体不锈钢内的形变诱发马氏体相含量不断增加,经固溶处理和敏化处理,试样的晶间腐蚀倾向增大,其原因是马氏体相和奥氏体内C元素的溶解度不同,在固溶处理升温过程的初期,C元素在相界处产生集中分布,从而使再结晶形成的晶粒中C元素的含量有所不同,马氏体相含量越高,形成的碳化物第二相越多,出现贫Cr现象的晶界数量越多,晶间腐蚀性能越差。

(2) 伴随固溶处理温度和保温时间的增加,变形态 AISI 304 试样的敏化度逐渐下降,晶间腐蚀性能

有所提高。其原因是由于温度升高,C原子活性越高且扩散速度越快,而保温时间越长,C原子扩散越均匀,C元素的偏析会随着固溶温度和保温时间的增加而减小,从而减少集中的碳化物形成,降低晶界的贫Cr化倾向。

(3) 固溶处理虽能一定程度上降低由于塑性变形导致的 AISI 304 的晶间腐蚀倾向,但不能完全消除变形过程引起的微观组织变化。

#### 参考文献

- [1] Li Z J, Chen X R, Sun Q Q, et al. Recent research and prospect of duplex stainless steel [J]. Foundry Technol., 2011, 32: 1320 (李志军, 陈湘茹, 孙卿卿等. 双相不锈钢的研究与发展 [J]. 铸造技术, 2011, 32: 1320)
- [2] Lo K H, Shek C H, Lai J K L. Recent developments in stainless steels [J]. Mater. Sci. Eng., 2009, R65: 39
- [3] Xu Y, Zhang S H, Song H W, et al. The enhancement of transformation induced plasticity effect on austenitic stainless steels by cyclic tensile loading and unloading [J]. Mater. Lett., 2011, 65: 1545
- [4] Ahn T H, Oh C S, Kim D H, et al. Investigation of strain-induced martensitic transformation in metastable austenite using nanoindentation [J]. Scr. Mater., 2010, 63: 540
- [5] Wang L N, Yang P, Mao W M. Analysis of martensitic transformation during tension of high manganese trip steel at high strain rates

- [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2016, 52: 1045  
(王丽娜, 杨平, 毛卫民. 高锰 TRIP 钢高速拉伸时的马氏体转变行为分析 [J]. *金属学报*, 2016, 52: 1045)
- [6] Liu D X. *Corrosion and Protection of Materials* [M]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2005: 145  
(刘道新. 材料的腐蚀与防护 [M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005: 145)
- [7] Yu X F, Chen S H, Liu Y, et al. A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52: 1939
- [8] Jha A K, Sreekumar K. Intergranular corrosion of a stud used in safety relief valve [J]. *Eng. Fail. Anal.*, 2009, 16: 1379
- [9] Chowdhury S G, Singh R. The influence of recrystallized structure and texture on the sensitization behaviour of a stable austenitic stainless steel (AISI 316L) [J]. *Scr. Mater.*, 2008, 58: 1102
- [10] Sidhom H, Amadou T, Sahlaoui H, et al. Quantitative evaluation of aged AISI 316L stainless steel sensitization to intergranular corrosion: comparison between microstructural electrochemical and analytical methods [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2007, 38A: 1269
- [11] Kina A Y, Souza V M, Tavares S S M et al. Microstructure and intergranular corrosion resistance evaluation of AISI 304 steel for high temperature service [J]. *Mater. Charact.*, 2008, 59: 651
- [12] Luo H, Gong M. On intergranular corrosion of austenitic stainless steel [J]. *Corros. Sci. Protect. Technol.*, 2006, 18: 357  
(罗宏, 龚敏. 奥氏体不锈钢的晶间腐蚀 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2006, 18: 357)
- [13] Zhang G Y, Wu Q F. Influence of solution treatment temperature on sensitization of 304 austenitic stainless steel [J]. *Corros. Protect.*, 2012, 33: 695  
(张根元, 吴晴飞. 固溶处理温度对 304 奥氏体不锈钢敏化与晶间腐蚀的影响 [J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33: 695)
- [14] Sun X Y, Liu X G, Wang L L, et al. Influence of solution annealing on intergranular corrosion resistance of 316L stainless steel [J]. *Corros. Sci. Protect. Technol.*, 2014, 26: 228  
(孙小燕, 刘孝光, 汪列隆等. 固溶处理对 316L 不锈钢晶间腐蚀性能的影响 [J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2014, 26: 228)
- [15] Garcia C, Martin F, De Tiedra P, et al. Effect of prior cold work on intergranular and transgranular corrosion in type 304 stainless steels: Quantitative discrimination by image analysis [J]. *Corrosion*, 2000, 56: 243
- [16] Xu Y, Zhang S H, Cheng M, et al. Effect of loading modes on mechanical property and strain induced martensite transformation of austenitic stainless steels [J]. *Acta Metall. Sin.*, 2013, 49: 775  
(徐勇, 张士宏, 程明等. 加载方式对奥氏体不锈钢力学性能和马氏体相变的影响 [J]. *金属学报*, 2013, 49: 775)
- [17] Moser N H, Gross T S, Korkolis Y P. Martensite formation in conventional and isothermal tension of 304 austenitic stainless steel measured by X-ray diffraction [J]. *Metall. Mater. Trans.*, 2014, 45A: 4891
- [18] Xu Y, Zhang S H, Cheng M, et al. In situ X-ray diffraction study of martensitic transformation in austenitic stainless steel during cyclic tensile loading and unloading [J]. *Scr. Mater.*, 2012, 67: 771
- [19] De A K, Murdock D C, Mataya M C, et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction [J]. *Scr. Mater.*, 2004, 50: 1445
- [20] Smallmann R E, Ngan A H W. *Physical Metallurgy and Advanced Materials* [M]. 7th Ed., Amsterdam: Butterworth Heinemann, 2007: 414
- [21] Fultz B, Hown J M. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* [M]. 3rd Ed., Berlin: Springer, 2008: 119
- [22] Petit B, Gey N, Cherkaoui M, et al. Deformation behavior and microstructure/texture evolution of an annealed 304 AISI stainless steel sheet. Experimental and micromechanical modeling [J]. *Int. J. Plasticity*, 2007, 23: 323
- [23] Dong H L. The effect of deformation on microstructure and properties of 304 austenitic stainless steel [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010  
(董红亮. 变形量对 304 奥氏体不锈钢组织和性能的影响 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010)
- [24] Shi M T. *Metal Material and Heat Treatment* [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1980: 28  
(史美堂. 金属材料及热处理 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1980: 28)
- [25] Lee S L, Richards N L. The effect of single-step low strain and annealing of nickel on grain boundary character [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2005, A390: 81
- [26] Xu Z Y. *Martensitic Transformation and Martensite* [M]. 2nd Ed., Beijing: Science Press, 1999: 253  
(徐祖耀. 马氏体相变与马氏体 [M]. 第 2 版, 北京: 科学出版社, 1999: 253)
- [27] Shimada M, Kokawa H, Wang Z J, et al. Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering [J]. *Acta Mater.*, 2002, 50: 2331

(责任编辑: 毕淑娟)