● 试验研究 Experimental Research ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2020.06.001

机械合金化制备304不锈钢显微组织与性能研究

党晓凤[1],李 尧[2],席生岐[1],孙崇峰[1]

(1. 西安交通大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710049; 2. 长安大学 材料科学与工程学院,陕西 西安 710064)

摘 要:通过机械合金化制备了304不锈钢粉末并在高温高压下烧结成块,对比研究了块材在固溶热处理前后的力学性能和耐腐蚀性能演化。结果表明,经过8 h棒磨之后的Fe、Cr、Ni混合粉末实现固溶并获得BCC亚稳结构,经过烧结后发生BCC向FCC转变,最终获得接近FCC单相的纳米晶结构;由于细晶强化作用,抗拉强度高达900 MPa左右。经过固溶处理后,机械合金化的304不锈钢的抗点蚀性能大幅度提高,超过了标准304不锈钢。

关键词:机械合金化;奥氏体不锈钢;纳米晶;点蚀

中图分类号:TG142.7 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-8365(2020)06-0509-05

Study on Microstructure and Properties of 304 Stainless Steel Prepared by Mechanical Alloying, HIP and Solid Solution Heat Treatment

DANG Xiaofeng[1], LI Yao[2], XI Shengqi[1], SUN Chongfeng[1]

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710064, China)

Abstract: The 304 stainless steels powder was prepared by mechanical alloying and sintered into blocks under high temperature and high pressure. The evolution of mechanical properties and corrosion resistance before and after solid solution heat treatment was studied. The results show that after 8 h bar grinding, Fe, Cr and Ni mixed powder realize solid solution and obtained BCC metastable structure. After sintering, BCC is transformed to FCC, and the nanocrystalline structure close to the single phase of FCC is finally obtained. Due to the strengthening effect of fine grains, the tensile strength is up to about 900 MPa. After solid solution treatment, the pitting resistance of mechanical alloyed 304 stainless steel is greatly improved, which exceed the standard 304 stainless steel.

Key words: mechanical alloying; austenite stainless steels; nanocrystals; pit corrosion

304不锈钢因其良好的力学性能和耐腐蚀性能,在生活用品、化工、汽车零部件、航空航天、生物医学、艺术品、核反应堆等多个领域中得到了广泛的应用[1]。304不锈钢优异的耐腐蚀性能得益于其表面形成的致密钝化膜。然而,在实际应用中,钝化膜可能发生局部破坏,同时在含有腐蚀性离子(如Cl^-等)的液体作用下,不锈钢表面会形成的小而深的蚀坑,即发生点蚀[2,3]。点蚀一旦形成,如果不加阻止,将加速结构件的穿孔或以此为起点形成应力腐蚀裂纹[4],造成结构件或机械设备的快速失效。因此,设计和制备具有优异抗点蚀性能的304不锈钢具有重要的工程意义。

近年来,人们发现纳米晶材料具有独特的抗腐蚀性能。Gupta等人[5,6]采用高能球磨再烧结的方法制备了纳米晶(~52 nm)Fe-Cr合金,发现纳米晶合金比原始粗晶(~1.5 μm)合金的耐硫酸腐蚀性能好,这主要是因为Cr在钝化膜内富集,且纳米钝化膜的均匀性和稳定性都更加优异。Lv等人[7]通过将316L不锈钢和Mo纳米颗粒混合后放入真空球磨罐进行高能球磨,最终获得表面富集Mo的且耐腐蚀性提高的不锈钢。由于纳米晶材料晶粒尺寸小、晶界体积分数大,在钝化过程中,高密度界面使得元素扩散和吸收能力大大加强,进而对钝化膜的形貌、成分、性能以及形成过程等产生重要影响。对于局部腐蚀,尽管纳米晶中潜在的点蚀形核质点数目相对增多,但元素扩散速率的提高有利于局部点蚀的自修复,从而阻止了点蚀的进一步发展,从而提高了纳米晶材

收稿日期:2020-01-05

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(51901026),长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102319301)

作者简介:党晓凤(1990-),女,陕西渭南人,硕士,工程师.研究方向:金属材料强化研究.电话:15029270401,E-mail:fy20131220@163.com

通讯作者:李 尧(1991-),陕西宝鸡人,博士,讲师.研究方向:金属材料增材制造.电话:15202992801,E-mail:liyaomse@chd.edu.cn

料的耐腐蚀性能[8,9]。因此，本文采用机械合金化和热压烧结的方法制备纳米晶304奥氏体不锈钢，并对其力学性能和耐腐蚀性能展开了研究。

1 试验材料与方法

利用高能振动式棒磨机，将纯度均大于99.5%的Fe粉、Cr粉、Ni粉按照72:19:9(%)进行配比混合，磨棒为304奥氏体不锈钢，棒料比为60:1(%)，在棒磨的过程中通入纯氩气进行保护，设定棒磨机的振动速度为940 r/min。棒磨时间分别设定为4 h和8 h。棒磨原理如图1，通过磨棒与粉末之间的撞击、摩擦等作用，使罐内温度升高，从而促进不同种类粉末实现机械合金化[10]。

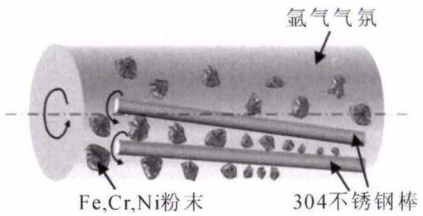


图1 高能振动式棒磨机原理示意图
Fig.1 Schematic diagram of the mechanism of high-energy vibrating rod milling

将机械合金化研磨后的合金粉末装入已经包覆好石墨纸的模腔内，放在热压烧结炉中加压，加压至250 MPa，保压30 min，再升温至设定温度950 ℃，升温速度为10 ℃/min，在设定温度保温1 h，保温完成后断电冷却至室温，再卸压、取样。将烧结后的不锈钢试样在马弗炉（卡博莱特CTF 1500)中进行1 050 ℃，30 min的固溶热处理。实验中，粉末及合金块材采用X射线衍射技术(XRD，X'Pert Pro MPD)进行物相分析，并采用金相显微镜(OM，Nikon MA200）和扫描电镜（SEM，Hitach-S2700）来观察粉末形貌和烧结后合金的组织形貌。利用MTS型电子拉伸机测定烧结后样品的抗拉强度，拉伸速率为0.5 mm/min。最后采用电化学工作站(武汉思特仪器有限公司CS系列)测量了烧结样品在3.5% NaCl溶液中的耐腐蚀性能。

2 试验结果及讨论

2.1 不同研磨时间的粉末形貌和结构演化

将不同棒磨时间的304不锈钢粉末，在扫描电子显微镜下进行形貌观察，并测量不同棒磨时的粉末颗粒尺寸，如图2所示。可以看到，棒磨4 h时，粉末颗粒大小不均，颗粒尺寸分布在10~25 μm。这是由于棒磨4 h时间较短，大多数粉末还没有完全破碎，因此粉末尺寸偏大。随着棒磨时间延长至8 h，粉末颗粒尺寸明显减小，大部分介于5~15 μm。

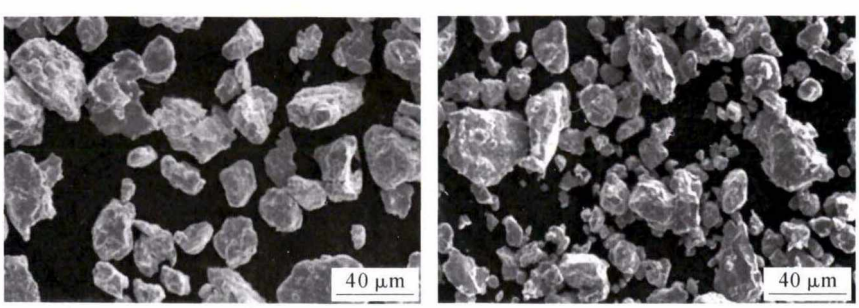
对不同棒磨时间的粉末进行XRD分析，如图3(a)所示，未棒磨(0 h)的粉末存在3种相，分别对应于α-Fe、Cr和Ni。棒磨至4 h时，镍、铬元素基本上已经基本完全固溶于铁的基体中，但仍有少量Ni峰的存在。随着棒磨时间的进一步延长，粉末形成单一的BCC结构。

此外，对43°~46°的011衍射峰局部放大，如图3(b)。利用Lorentz分布(实线)对4 h和8 h棒磨粉末的原始XRD峰形数据(散点)进行拟合，得到拟合后的峰的位置p和半高宽w。可以看到，随着棒磨时间的延长，衍射峰逐渐宽化，并且向小角度偏移。这主要来自两方面的原因：一是研磨棒不断撞击、碾压，焊接和撕裂颗粒，使得粉末颗粒产生剧烈塑性变形，大量位错和高角晶界随之产生，形成纳米晶[11]，而缺陷和晶粒细化共同导致了衍射峰的宽化；另外，随着粉末颗粒尺寸的减小，粉末比表面积大大增加，表面能增加，进而使得粉末之间相互作用增强，使得溶质扩散更加容易[12]，元素固溶于铁基中，使得晶格膨胀，从而使衍射峰逐渐向小角度偏移。而且随着棒磨时间的逐渐延长，粉末内部晶格结构遭到严重破坏，可能出现非晶化的趋势。

2.2 烧结块体的组织结构和性能

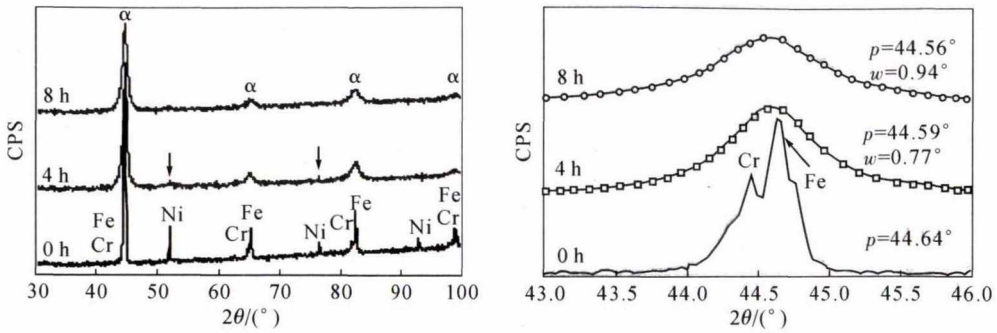
2.2.1 烧结块体的组织结构

由于4 h棒磨的粉末尚未完全合金化，本文只



(a)棒磨4 h　　(b)棒磨8 h

图2 不同棒磨时间的粉末形貌
Fig.2 The morphologies of powders with different rod grinding time



(a)整体　　(b)局部放大

图 3 不同棒磨时间的粉末 XRD 分析结果

Fig.3 XRD spectrum of the powders with different grinding time

对 8 h 棒磨的粉末进行了热压烧结。图 4 为烧结后的块体的 XRD 结果。可以看到，烧结后的样品主要为 γ 奥氏体相，但有少量 α 相残留。而对块体进行固溶处理后，发现固溶热处理样品中所含相与固溶热处理前基本一致，α 相并未完全消失。这可能是因为 Cr 为铁素体稳定元素，经过固溶热处理之后，Cr 向 Fe 的晶格中扩散，进一步提高了 α 相的热稳定性。

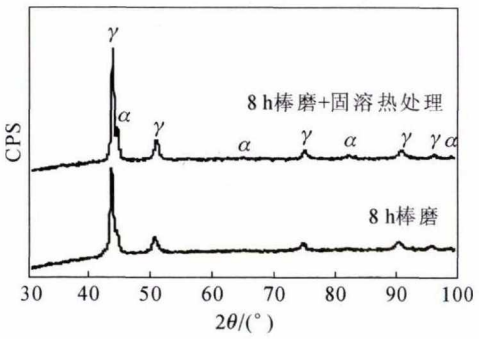


图 4 烧结块体固溶热处理前后的 XRD 分析结果

Fig.4 XRD spectrum analysis of the bulk sample prepared by power sintering before and after solid solution heat treatment

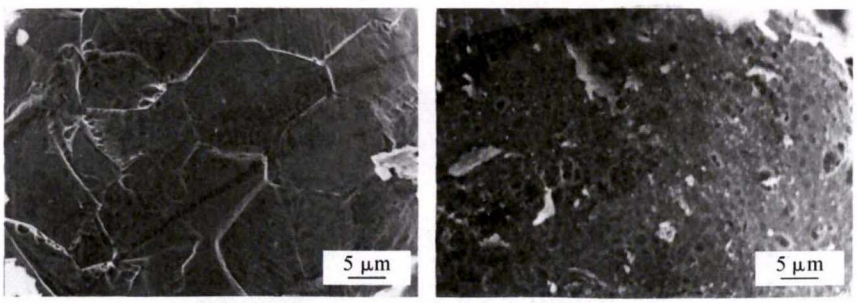
2.2.2 烧结块体的力学性能

对固溶热处理前后的烧结块体进行单轴拉伸，获得力学性能指标，得到二者的抗拉强度分别为 903.6 MPa 和 870.9 MPa，都远远高于传统工艺制备的 304 不锈钢的抗拉强度（≥520 MPa，ANSI 标准）。烧结块体的强度主要与晶粒细化效果有关。由图 5 可知，粉末烧结后的 304 不锈钢晶界在化学腐蚀后很难分辨，晶粒尺寸为纳米晶，远远小于标准 304 不锈钢的晶粒尺寸（~12 μm）。根据 Hall-Petch 关系，金属多晶材料的强度与晶粒尺寸的 1/2 次方成反比，因此可知，棒磨后的粉末发生剧烈塑性变形，晶粒趋于纳米化，烧结后能够依旧保持纳米尺寸晶粒，其力学性能得到大幅提高[13]。

2.2.3 烧结块体的耐腐蚀性能

图 6 为机械合金化 304 不锈钢块材与传统轧制态 304 不锈钢材料在 3.5% NaCl 溶液中的交流阻抗图谱和极化曲线。从图 6(a)中看出 3 个试样的腐蚀原理没有发生变化，还是只有单一的容抗弧。直接烧结后的样品容抗半径略小于标准 304 不锈钢，但固溶热处理后的试样容抗半径显著增加。这说明，棒磨 8 h 的不锈钢经过固溶热处理可以获得比标准 304 不锈钢更加优异的耐腐蚀性能。

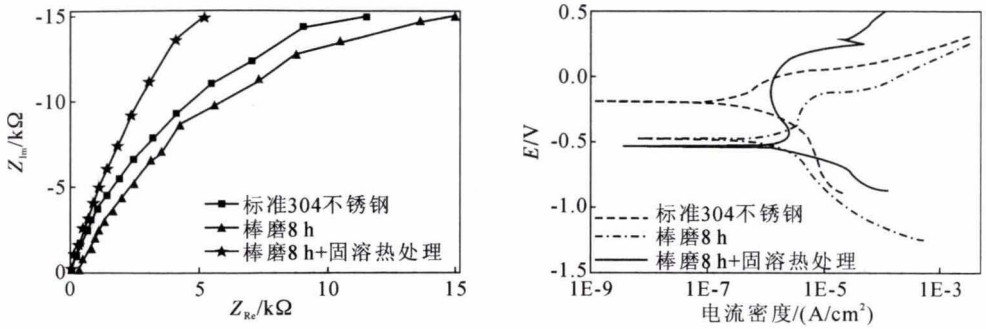
图 6(b)为不同样品的腐蚀极化曲线，可以看到，固溶热处理后的试样尽管自腐蚀电位没有提高很多，但在腐蚀的过程中，钝化平台显著增加，超过了标准 304 不锈钢，说明经固溶热处理后的试样在腐蚀的过程中，形成了比较致密的氧化膜，耐氯离子浸蚀的能力明显增强。这也由腐蚀测试后的样品表面腐蚀坑形貌图(图 7)进一步得到证明。从图中看出：经腐蚀过后，标准 304 不锈钢和直接烧结后的 304 不锈钢都出现了明显的点蚀坑，标准的 304 的块材形成的点蚀坑比较深且均匀，腐蚀坑的半径约为



(a)标准304不锈钢　　(b)粉末烧结的304不锈钢

图 5 不同工艺得到的 304 不锈钢晶粒形貌对比

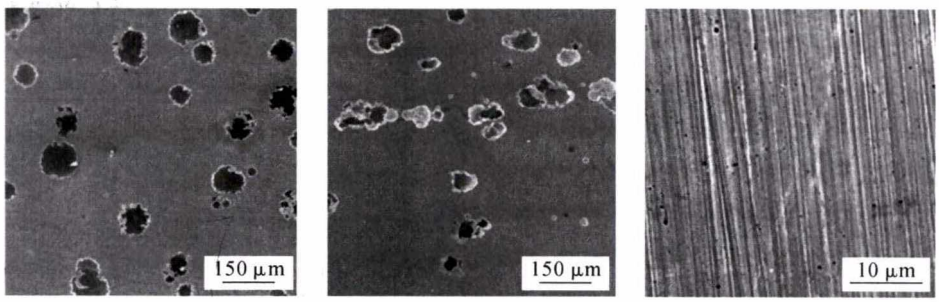
Fig.5 The comparison of grain morphologies in standard and powder sintered 304 stainless steels by different processes



(a)电化学阻抗谱　　(b)极化曲线

图 6 不同样品在 NaCl 溶液中的电化学耐腐蚀性能测试

Fig.6 The electrochemical corrosion resistance testing of different samples in NaCl solution



(a)标准304不锈钢　　(b)棒磨8 h　　(c)棒磨8 h+固溶热处理

图 7 不同样品经过耐腐蚀性能测试后的点蚀形貌

Fig.7 The morphology of corrosion pits in different samples after electrochemical corrosion resistance testing

70 μm。直接烧结得到的 304 块材经腐蚀后也形成了较深的点蚀坑,点蚀坑相对比较密集,并形成了连续的腐蚀沟,说明直接烧结的 304 不锈钢较标准的 304 不锈钢耐点蚀能力较差。然而,经过固溶热处理后的机械合金化试样表面的点蚀坑特别小,处于纳米尺度级别,并且点蚀坑的分布比较均匀。

为了研究机械合金化试样块材在固溶热处理后耐腐蚀性能提高的原因。分别对固溶热处理前后的烧结样品进行元素分布分析。每个样品上随机选取 5 个点进行能谱分析并对 Fe、Cr、Ni 3 种元素分布情况进行统计,结果如图 8。可以看到,固溶热处理后试样中的合金元素分布明显更加均匀,特别是 Ni 元素。元素均匀分布使得试样的耐蚀性更好,一旦有腐蚀液的浸蚀,在其表面很快形成均匀致密的氧化膜,阻止样品进一步浸蚀。

3 结论

(1)原始 Fe、Cr、Ni 混合粉末经过 8 h 棒磨后得到亚稳态 BCC 单相结构,经过高温高压烧结,获得稳态的近奥氏体型 304 不锈钢块体。

(2)机械合金化的 304 不锈钢保留了剧烈塑性变形粉末的纳米晶结构,抗拉强度达到 900 MPa 左右,显著高于标准 304 不锈钢。

(3)固溶处理后的机械合金化 304 不锈钢耐腐蚀性能大大提高,这主要是因为元素分布更加均匀,在腐蚀介质中很快形成均匀致密的表面氧化膜,

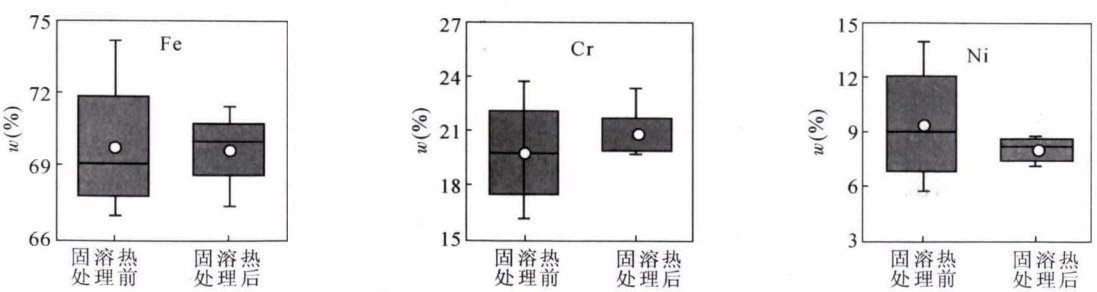


图 8 烧结块体固溶热处理前后的元素分布情况

Fig.8 Distribution of elements before and after thermal treatment of sintered block

(下转第 517 页)

的抗氧化评级均为4级“弱抗氧化性”，材料抗高温氧化性能优于ESR-H13的5级“不抗氧化性”。添加硼后，氧化过程中硼促进形成致密的氧化薄膜，有效阻止了氧化行为的深入，提高了材料的抗氧化性能，使含B0.3%、C0.5%的奥氏体耐热钢850 ℃保温9、20 h抗氧化评级均达到2级“抗氧化性”。

(2)高硼奥氏体耐热钢的含碳量从0.2%提高到0.4%时，材料均具备良好的抗氧化性能。850 ℃下保温9、20 h的氧化速度均达到2级“抗氧化性”标准。

(3)在奥氏体基体钢中添加一定量的硼，可以在表面形成金属氧化物$CrBO_3$，从而提高了高硼奥氏体钢的抗氧化性能。较高的含碳量提高了奥氏体基体稳定性并促进铬形成硼的金属氧化物$CrBO_3$，所以含碳0.3%与0.4%的实验钢氧化速度值略低于含碳0.2%的实验钢。

参考文献：

[1] 刘仲礼，李言祥，陈祥，等. 高硼铁基合金在不同铸型中凝固的组织与力学性能[J]. 金属学报, 2007, 43(5): 477-481.

[2] Chen X, Li Y X. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron [J]. Materials Science and Engineering, 2010, A528(2): 770-775.

[3] Chen X, Li Y X, Zhang H M. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron with about 4 wt% chromium [J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(4): 957-963.

[4] Chen X, Zheng S, Yuan J Y. Microstructures and Mechanical Properties of Austempered Fe-C-Si-B Alloy[J]. Procedia Engineering, 2012, 27: 1780-1788.

[5] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Effect of tempering temperature on microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron[J]. China Foundry, 2012, 9(4): 313-317.

[6] 刘仲礼. 高硼白口铸铁的研究[D]. 北京：清华大学机械系, 2007.

[7] Li Y X, Liu Z L, Chen X. Development of boron white cast iron. International Journal of Cast Metals Research, 2008, 21(1-4): 67-70.

[8] Liu Z L, Li Y X, Chen X. Microstructure and mechanical properties of high boron white cast iron. Materials Science and Engineering, 2008, A486(1): 112-116.

[9] Liu Z L, Chen X, Li Y X. High boron iron-based alloy and its modification. Journal of Iron and Steel Research[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(3): 37-54.

[10] Chen X, Li Y X. Microstructure and mechanical properties of a new type of austempered boron alloyed high silicon cast steel[J]. China Foundry, 2013, 10(3): 155-161.

[11] 王志胜，陈祥，李言祥，等. B对铜合金压铸高硼奥氏体钢高温力学及热疲劳性能的影响[J]. 金属学报, 2015, 51(5): 519-526.

[12] 本溪钢铁公司第一炼钢厂. 硼钢[M]. 第一版. 北京：冶金工业出版社, 1977.

[13] Guo C, Kelly P M. Boron solubility in Fe-Cr-B cast irons[J]. Materials Science and Engineering, 2003, A352(1-2): 40-45.

[14] Guo C Q, Kelly P M. Modeling of spatial distribution of the eutectic M2B borides in Fe-Cr-B cast irons [J]. Journal of materials science, 2004, 39(3): 1109-1111.

[15] Ma S Q, Xing J D, Liu G F, et al. Effect of chromium concentration on microstructure and properties of Fe-3.5B alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2010, A527(26): 6800-6808.

[16] Rowley P N, Brydson R, Little J, et al. The effects of boron additions on the oxidation of Fe-Cr alloys in high-temperature steam: analytical results and mechanisms [J]. Oxidation of Metals, 1991, 35(5/6): 375-395.

(上接第512页)

防止点蚀进一步扩展。

参考文献：

[1] McGuire M F. Stainless Steels For Design Engineers [M]. US Patent 3, 306, 736, Asm International, 2008.

[2] Pardo A, Merino M C, Coy A E, et al. Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steels-combining effects of Mn and Mo additions [J]. Corrosion Science, 2008, 50 (6): 1796-1806.

[3] Tian W, Du N, Li S, et al. Metastable pitting corrosion of 304 stainless steel in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2014, 85: 372-379.

[4] Du G, Li J, Wang W K, et al. Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques [J]. Corrosion Science, 2011, 53 (9): 2918-2926.

[5] Gupta R, Raman R K S, Koch C C. Grain growth behaviour and consolidation of ball-milled nanocrystalline Fe-10Cr alloy [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 494 (1-2): 253-256.

[6] Gupta R, Raman R K S, Koch C C. Electrochemical characteristics of nano and microcrystalline Fe-Cr alloys [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (16): 6118-6124.

[7] Lv J L, Liang T X, Wang C. Surface enriched molybdenum enhancing the corrosion resistance of 316L stainless steel [J]. Materials Letters, 2016, 171: 38-41.

[8] Di Schino A, Kenny J M. Effects of the grain size on the corrosion behavior of refined AISI 304 austenitic stainless steels [J]. Journal of Materials Science Letters, 2002, 21 (20): 1631-1634.

[9] Li S, Ren Z, Dong Y, et al. Enhanced pitting corrosion resistance of 304 SS in 3.5 wt% NaCl by ultrasonic nanocrystal surface modification [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164 (12): C682-C689.

[10] Sun C F, Dang X F, Li S W, et al. Sintering Properties and Microstructure of Fe-Ni-Co-based Superalloy Atomized Powder [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2016, 45 (12): 3115-3120.

[11] Koch C C, Cho Y S. Nanocrystals by high energy ball milling[J]. Nanostructured Materials, 1992, 1 (3): 207-212.

[12] 郑锋，张巧云. 机械合金化及在含氮不锈钢制备中的应用[J]. 上海金属, 2011(5): 60-62.

[13] Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment[J]. Acta Materialia, 2003, 51 (7): 1871-1881.