

# AISI304 不锈钢在冷加工过程中的微观组织变化

许淳淳<sup>1</sup> 张新生<sup>1</sup> 胡 钢<sup>1,2</sup>

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 黄冈师范学院化学系, 湖北 黄冈 438000)

**摘 要:** 在不同温度下对 AISI304 不锈钢进行不同方式、不同程度冷加工, 用铁素体测量仪测定马氏体相变量, 研究了冷加工与马氏体相变的关系; 将 AISI304 不锈钢在低温(液氮,  $-70^{\circ}\text{C}$ )条件下进行不同程度拉伸, 采用透射电镜观测位错分布, 研究了冷加工与位错密度的关系。结果表明: 冷加工在一定条件下可以产生形变诱发马氏体, 其含量随冷加工变形量的增大而增加; 同时, 冷加工导致 AISI304 不锈钢中金属晶粒拉长, 其位错密度随冷加工变形量的增加而增大。

**关键词:** AISI304 不锈钢; 冷加工; 马氏体相变; 位错密度

**中图分类号:** TG142.71

## 引 言

奥氏体不锈钢是不锈钢类中钢种最多、使用量最大的一种, 约占整个不锈钢产量的 65% ~ 70%<sup>[1]</sup>。奥氏体不锈钢具有优越的耐蚀性, 从 20 年代开始, 工业界特别是化学工业界, 综合考虑力学、耐蚀及工业性能, 广泛采用奥氏体不锈钢制作工程构件。然而, 在奥氏体不锈钢的使用过程中, 人们逐渐发现了因腐蚀开裂引起泄露事故<sup>[2]</sup>。如核电站、登月舱、火箭、船只、储罐以及各种石油化工管路设备、建筑物等等, 都发生过许多起应力腐蚀破裂事故; 更为常见的是在石油、化学工业中, 广泛采用 321、304 等亚稳态奥氏体不锈钢制造设备, 在含硫、氯介质中通常发生严重的设备腐蚀穿孔事故, 造成巨大的经济损失并严重危及生产和人身安全。

近 20 年来, 国内外的一些研究学者认为, 亚稳态奥氏体不锈钢在设备制造、安装、使用过程中形变诱发和氢致马氏体相变是导致局部腐蚀的主要原因之一<sup>[3,4]</sup>。亚稳态的奥氏体不锈钢材料在设备的加工制造过程中, 要经过冷轧、冷拔、冷弯、平整及矫正等冷加工工艺, 它会发生变形, 促进部分奥氏体组织转变为马氏体组织, 即发生马氏体相变, 主要形成板条状马氏体 (bcc)。而 马氏体的出现, 在试样的

表面上形成细小的浮凸, 板条状马氏体中还存有大量的缺陷, 如位错、空位等, 均会产生大量的孔蚀源, 使奥氏体不锈钢的孔蚀敏感性下降, 容易形成蚀孔。更为严重的是, 蚀孔又可以作为裂纹源, 在应力作用下导致应力腐蚀破裂, 引起设备和管道的过早破坏, 甚至发生灾难性事故。此外, 褚武扬<sup>[5]</sup>等人认为, 在研究预形变(能使 304 钢产生马氏体)对应力腐蚀敏感性影响时, 必须考虑形变升高位错密度对应力腐蚀的影响。可见, 冷加工在一定程度上对 AISI304 不锈钢耐蚀性有影响。本研究基于以上目的, 着重从微观角度, 利用透射电镜、金相显微镜来研究冷加工对 AISI304 不锈钢微观组织结构的影响, 从而为进一步探讨冷加工与 AISI304 不锈钢耐蚀性的关系提供理论依据。

## 1 实 验

### 1.1 材料制备

试验所用材料 AISI304 奥氏体不锈钢的化学成分为(质量分数, %): C 0.06, Si 0.55, Mn 0.9, S 0.017, P 0.028, Cr 18.46, Ni 8.06, Fe 余量。试验前, 材料经  $(1050 \pm 10)^{\circ}\text{C}$  保温 30 min 后水淬进行固溶处理, 消除残余应力和各向异性。

### 1.2 实验方法

冷加工方式采用拉伸、弯曲和轧制三种较为常见的形式。拉伸试验采用 220 mm  $\times$  25 mm  $\times$  3 mm 的平板形试样, 在 INSTRON—1185 型万能拉伸机上以 2 mm/min 的速度进行不同温度下不同变形量的拉伸; 弯曲试验采用 110 mm  $\times$  12 mm  $\times$  3 mm 的平

收稿日期: 2002-03-11

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(G19990650);

湖北省教委重点科学研究项目(99A084);

金属腐蚀与防护国家重点实验室项目

第一作者: 女, 1942 年生, 教授

板形试样,在台钳上利用圆棒进行弯曲;利用轧钢机进行轧制。以上所得样品利用 TSI-1A 型铁素体测量仪进行铁磁相含量测定。

将上述拉伸实验中所得到的材料线切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.6\text{ mm}$  的薄片试样。依次用 300<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、600<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1000<sup>#</sup> 水砂纸在流动的水流下将其打磨至厚度  $80\text{ }\mu\text{m}$ ;然后利用 TWIN-JET 型电解抛光仪进行电解抛光。抛光液:90% 高氯酸加 10% 乙醇,抛光条件:电压控制在 30 V 左右,电流约为 50 mA;最后在乙醇中清洗。利用 H-810 型透射电子显微镜 (TEM) 观察塑性变形对 AISI304 奥氏体不锈钢微观组织结构的影响。

用金相显微镜观察冷加工拉伸对 AISI304 金属晶粒的影响,观察前试样采用铬酸电化学侵蚀。

## 2 结果与讨论

### 2.1 马氏体相变与冷加工

冷加工对马氏体相变的影响如图 1、图 2 和图 3 所示。图 1 是 AISI304 不锈钢在不同温度下拉伸后形变诱发马氏体相变量与拉伸变形量的关系。由图可知,在低温(液氮,  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ )和室温( $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下拉伸,亚稳态 AISI304 不锈钢产生了形变诱发马氏体。相反,在加热( $+180\text{ }^{\circ}\text{C}$ )条件下拉伸,亚稳态 AISI304 不锈钢没有发生马氏体相变。图 2 是用厚 3 mm 的 AISI304 不锈钢在室温条件下进行不同程度的弯曲所得到的圆弧内外表面马氏体相变量分别与弯曲外圆弧半径的关系图。如图所示,随着弯曲圆弧半径  $r$  的减小,开始马氏体相变量增加较少,随后急剧增加,说明了在室温条件下弯曲可使亚稳态 AISI304 不锈钢产生形变诱发马氏体。每一次弯曲,弯曲圆弧的内表面产生的马氏体相变量均比

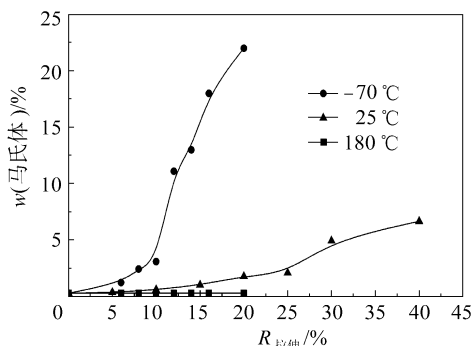


图 1 拉伸变形量与马氏体相变量的关系

Fig. 1 Relation between strain and martensite phase content

外表面高,这是由于内表面弯曲程度较外表面大的缘故,同时也表明,压应力与拉应力一样均可以产生形变诱发马氏体。图 3 显示了室温条件下以厚度变化表示的轧制变形量与马氏体相变量的关系,可见在室温条件下,轧制同样可使亚稳态 AISI304 不锈钢产生形变诱发马氏体。由上述三图可以发现,冷加工在一定条件下可使亚稳态 AISI304 不锈钢产生形变诱发马氏体,且马氏体含量随冷加工变形量的增加而增大。

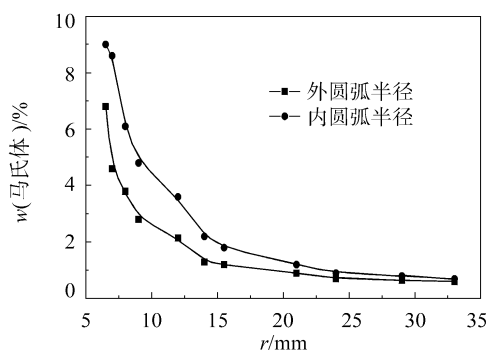


图 2 弯曲半径与马氏体相变量的关系

Fig. 2 Relation between bend radius and martensite phase content

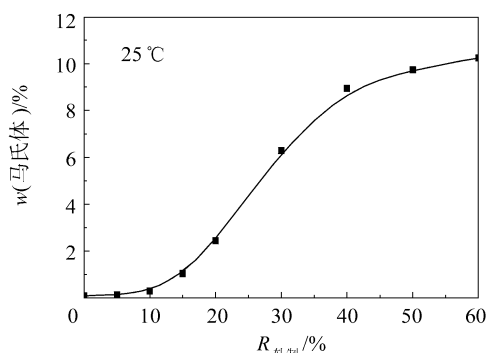


图 3 轧制变形量与马氏体相变量的关系

Fig. 3 Relation between rolling deformation degree and martensite content

上述现象可以通过计算 AISI304 奥氏体不锈钢的马氏体相变起始温度  $M_s$  ( ) 和镍的质量比  $W_{\text{Ni}}$  ( %) [6] 来说明,公式如下:

$$M_s = 41.7 \times [14.6 - w(\text{Cr})] + 5.6 \times [8.9 - w(\text{Ni})] + 33.3 \times [1.33 - w(\text{Mn})] + 27.8 \times [0.47 - w(\text{Si})] + 1666.7 \times [0.068 - w(\text{C}) - w(\text{N})] - 17.8 \quad (1)$$

$$W_{\text{Ni}} = w(\text{Ni}) + 0.65 w(\text{Cr}) + 0.98 w(\text{Mo}) + 1.05 w(\text{Mn}) + 0.35 w(\text{Si}) + 12.6 w(\text{C}) + 0.03 (T -$$

$$300) - 2.3 \lg[100 / (100 - R)] - 2.9 \quad (2)$$

式中:  $T$ —温度, K;  $R$ —变形量, %;  $w$ —质量分数, %。

马氏体相变有其固定的转变开始温度  $M_s$  点, 即奥氏体在冷却时自发转变为马氏体的温度, 当  $T = M_s$  时, 才能发生马氏体相变。根据(1)式计算得出研究所用 AISI304 不锈钢的  $M_s$  为  $-148.6$ , 这说明温度在  $-148.6$  以上时, 不发生变形的 AISI304 不锈钢是稳定的。由于发生马氏体相变时, 基体要产生均匀的切变, 外加应力或应变将有助于马氏体的形成<sup>[7]</sup>。此外, 合金中镍的重量比对 AISI304 不锈钢的稳定性有影响。根据报导, 镍的重量比在 25.5 % ~ 26.0 % 以上时, AISI304 不锈钢在室温下塑性变形不能诱发马氏体相变, 但是, 镍的重量比在 20.5 % ~ 25.5 % 之间时, 室温下变形就能诱发马氏体相变, 镍的重量比愈低, 马氏体含量则愈多。利用公式(2)对室温未变形的 AISI304 不锈钢计算, 得出镍的重量比为 19.0 %, 说明室温变形时, 可以产生马氏体相变, 即室温下 AISI304 不锈钢为亚稳态。

## 2.2 马氏体相变 TEM 分析

为进一步验证冷加工可能诱发马氏体相变, 利用透射电镜 (TEM) 分析 AISI304 不锈钢冷加工前后微观组织变化。冷加工前, 即变形量为 0 的 AISI304 奥氏体不锈钢的显微组织及衍射结果如图 4 所示。从其左图中可以看出, 此时 AISI304 不锈钢中不存在马氏体组织, 视野中仅仅发现一些稀薄的位错线。将右图的衍射结果对照标准衍射图谱可知, 该基体为面心立方晶格, 即奥氏体组织。以拉伸冷加工为例, 图 5 显示了 AISI304 在  $-70$  条件下变形 20 % 后的显微组织及其相应的晶格衍射斑点图。从其左图中可以看出, 此时 AISI304 中产生了板条状的马氏体组织, 分析前测定马氏体相约为 10.5 %。将右图的衍射斑点对照标准衍射图谱可知, 该基体为体心立方晶格, 为马氏体组织, 表明奥氏体中产生了马氏体相。

## 2.3 金属晶粒与冷加工

冷加工不但可以改变金属的外形和尺寸, 而且能够使金属内部组织结构发生变化。图 6 为 AISI304 不锈钢经不同程度拉伸后的金相显微组织。可见, 随变形量的增加, 金属晶粒沿着变形方向被拉长, 由多面体变为扁平形或长条形, 当变形量较大时, 如图(c)所示, 晶粒逐渐被拉长成纤维状。同

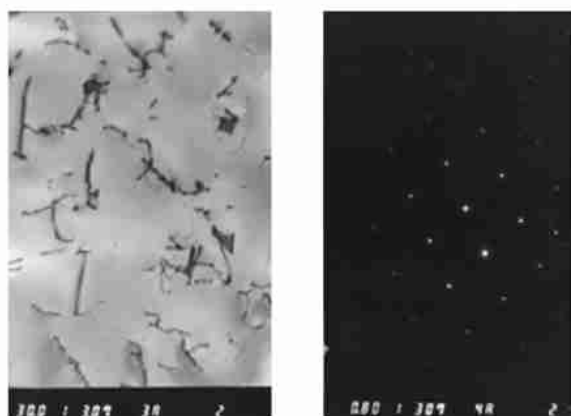


图 4 未变形 304 不锈钢显微组织及衍射图 (TEM)

Fig. 4 Microstructure and diffraction of undeformed 304SS (TEM)

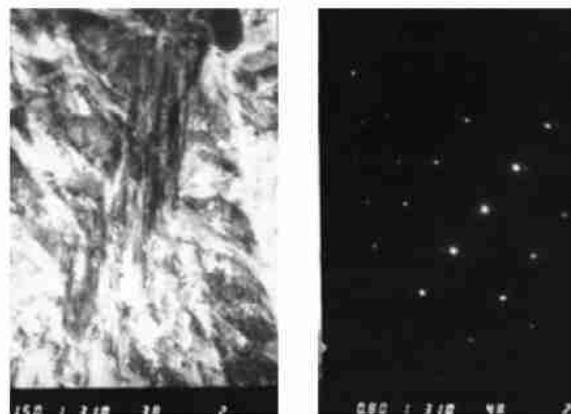


图 5  $-70$  下拉伸变形 20 % 后 304 不锈钢显微组织及衍射图 (TEM)

Fig. 5 Microstructure and diffraction of 304SS which stretched at  $-70$  with 20 % degree of deformation (TEM) 时, 资料表明<sup>[6]</sup>, 在冷加工中, 随变形量的增加, 各晶粒的滑移方向都要向主变形方向转动, 逐渐使多晶体中原来位向互不相同的诸晶体在空间上呈现大致相同的取向。此外, 图(b)是 AISI304 在  $-70$  下拉伸 20 % 后金相显微组织图。由图可见, 部分原奥氏体组织转变成了板条状马氏体组织, 由于 AISI304 不锈钢的碳含量为 0.06 %, 在 0.3 % 以下, 因而形成的马氏体组织基本上是由许多相互平行的板条组成一个板条束而构成的。

## 2.4 位错密度与冷加工

以拉伸方式为例来说明冷加工对 AISI304 不锈钢位错密度的影响。图 7 是 AISI304 不锈钢在  $180$  条件下经不同程度拉伸后的薄膜透射电镜组织。从上述图中可以看出, 随着变形量的增加, AISI304 不锈钢位错密度逐渐增大。图(a)中材料

未发生拉伸变形,此时位错线依稀可见,随着变形量的增加,位错线出现缠结。当变形量为 20 % 时,如图(f)所示,晶粒内部明显出现许多位错胞,胞壁上有大量位错,形成了以其分割的变形亚晶或变形胞。可见,外加应力对位错缺陷的产生起到了促进作用。这是因为晶体塑性变形的主要方式是滑移,而滑移是通过位错滑移实现的,在滑移的过程中产生了位错的增殖,这一现象可以用弗兰克—瑞德位错增殖机理来解释<sup>[8]</sup>。此外,冷加工对位错产生了巨大的

影响。首先,加工硬化晶体中的位错密度大大增加。在良好退火的晶体中,位错密度大约为  $10^6$  个每平方厘米,而强烈冷作硬化的晶体中的位错密度可达  $10^{11} \sim 10^{12}$  个每平方厘米之多<sup>[9]</sup>。其次,位错的分布情况也发生了很大变化。在非加工硬化状态,位错形成了很好看的网络。网络的网眼尺寸通常是几微米,由于位错有线张力,每一线段都呈直线状。冷加工后的晶体的位错组织,以面心立方金属为例,位错的排列按照堆垛层错能的大小而不同。

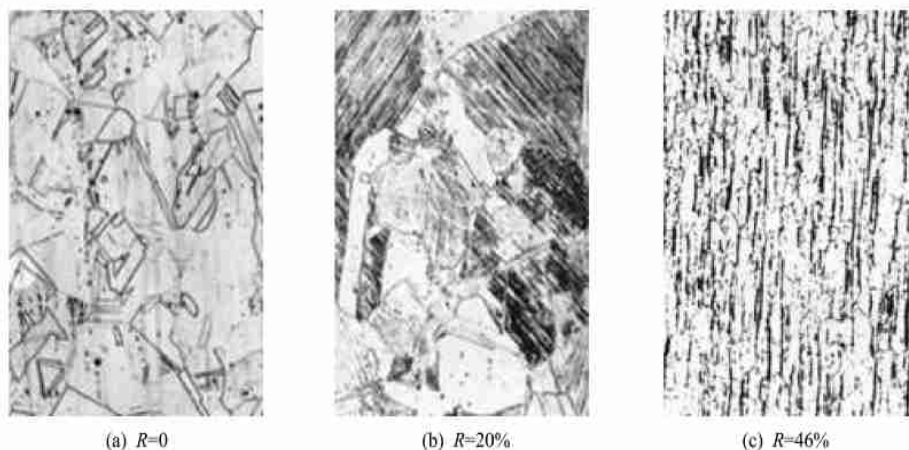


图 6 拉伸变形对 304 不锈钢晶粒的影响(放大 200 倍)

Fig. 6 Effect of strain on particles of 304SS

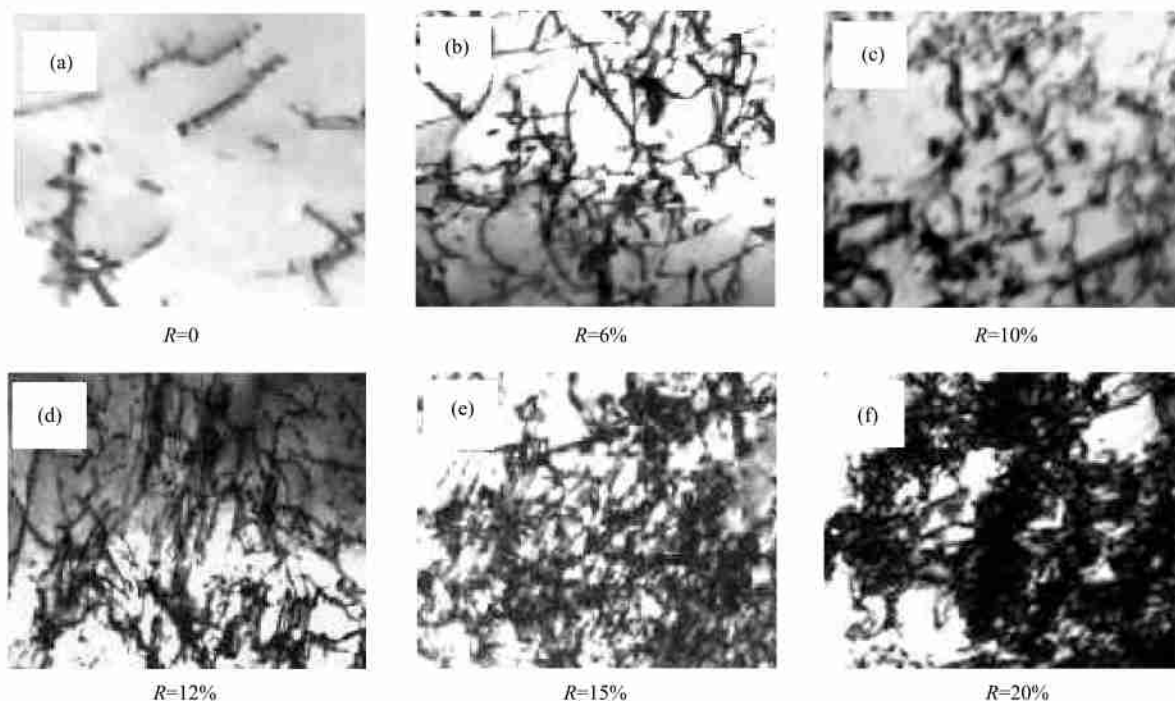


图 7 180 °C 下拉伸变形对 304 不锈钢位错密度的影响(放大 6000 倍)

Fig. 7 Effect of strain on the dislocation density of 304SS at 180

### 3 结 论

(1) 在室温和低温条件下,冷加工可使 AISI304 不锈钢产生马氏体相变,且马氏体相含量随冷加工变形量的增大而增加。

(2) 冷加工使 AISI304 不锈钢晶粒沿着变形方向被拉长,当变形量较大时,诸晶体在空间上呈现大致相同的取向。

(3) AISI304 不锈钢的位错密度随冷加工变形量的增加而增大。

### 参 考 文 献

- [1] 王正樵,吴幼林. 不锈钢[M]. 北京:化学工业出版社, 1991
- [2] 左景伊. 应力腐蚀破裂[M]. 西安:西安交通大学出版社, 1985
- [3] 徐瑞芬,许淳淳,欧阳维真,等. 奥氏体不锈钢的马氏体相变对耐蚀性的影响[J]. 北京化工大学学报, 1998, 25 (2): 57 - 63
- [4] Cigada A, Mazza B, Pedferri P, *et al.* Stress corrosion cracking of cold-working austenitic stainless steels [J]. Corrosion Science, 1982, 22(6): 558 - 578
- [5] 褚武扬,乔利杰,陈奇志,等. 断裂与环境断裂[M]. 北京:科学出版社, 2000
- [6] 欧阳维真. AISI321 奥氏体不锈钢在含氯离子介质中形变诱发马氏体与应力腐蚀破裂相关性的研究[D]. [学位论文]. 北京:北京化工大学, 1996
- [7] 柯亨 M. 《马氏体相变》讲座[J]. 材料科学与工程, 1984, 4: 28 - 34
- [8] 胡德林. 金属学及热处理[M]. 西安:西北工业大学出版社, 1994
- [9] 陈进化. 位错基础[M]. 上海:上海科学技术出版社, 1984

## Microstructure change of AISI304 stainless steel in the course of cold working

XU Chun-chun<sup>1</sup> ZHANG Xin-sheng<sup>1</sup> HU Gang<sup>1,2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

(2. Department of Chemistry, Huanggang Normal University, Hubei Huanggang 438000, China)

**Abstract:** Martensite content of AISI304 stainless steels cold - worked at different temperatures, ways and degrees of deformation was examined by ferrimagnetometer, which was used to study the relations between cold working and martensite phase transformation. The distribution of the dislocations of AISI304 stainless steels drawn at - 70 °C with different degrees of deformation was observed by transmission electron microscope (TEM), which was used to study the relations between cold working and dislocation density. The results show that cold working, to some extent, can cause deformation - induced martensite, whose content increases with the increase of deformation. At the same time, it is also found that cold working makes the particles of AISI304 stainless steels stretched and the dislocation density of AISI304 stainless steel increases with the increase of deformation.

**Key words:** AISI304 stainless steel; cold working; martensite phase transformation; dislocation density

(责任编辑 朱晓群)