

SMAT技术制备梯度纳米孪晶结构及其 腐蚀行为研究

陈婷婷^{1,2} 武晓雷^{2,3} 韩培德¹

1 太原理工大学材料科学与工程学院 太原 030024

2 中国科学院力学研究所 非线性力学国家重点实验室 北京 100190

3 中国科学院大学工程科学学院 北京 100049

摘要 采用表面机械研磨(SMAT)技术在S31254超级奥氏体不锈钢表面制备得到了梯度结构,通过微结构分析及电化学实验方法,对梯度结构进行详细表征并研究其不同层深处的腐蚀行为。结果表明:S31254不锈钢经过SMAT处理后获得了由两侧梯度层和中心粗晶层组成的结构,在梯度层中,纳米尺度变形孪晶的密度在厚度方向上呈梯度分布。逐层进行的电化学实验表明,在距样品表面80 μm处耐蚀性最好,原因是较高的孪晶密度和较光滑的表面提高了耐蚀性能。

关键词 超级奥氏体不锈钢 表面机械研磨 梯度结构 纳米孪晶 电化学腐蚀

中图分类号 TG174

文章编号 1005-4537(2022)06-0973-06

Gradient Nanotwin Structure Prepared by SMAT Technology on S31254 Super Austenitic Stainless Steel Surface and Its Corrosion Behavior in 10%NaCl Solution

CHEN Tingting^{1,2}, WU Xiaolei^{2,3}, HAN Peide¹

1 College of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China

2 State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences,
Beijing 100190, China

3 School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Correspondent: HAN Peide, E-mail: hanpeide@tyut.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (51871159, 11972350 and 11890680)

Manuscript received 2021-12-04, in revised form 2021-12-14

ABSTRACT A kind of gradient structure on the surface of S31254 super austenitic stainless steel was prepared by surface mechanical attrition treatment (SMAT) technology. The gradient structure was characterized by microstructural analysis and electrochemical test, while the variation of corrosion characteristics along the depth of the gradient structure was also studied in 10%NaCl solution. The results show that after SMAT treatment, the surface of S31254 steel emerged a structure composed of two gradient layers, while a coarse-grained layer inserted in between the two layers. In the gradient layer, the density of the nanoscale deformation twins shows a gradient distribution along the depth direction. Through mechanically thinning the gradient structure layer by layer and followed by electrochemical detection in the NaCl solution, it is revealed that nearby the location at depth of 80 μm exhibits the best corrosion resistance, which may be ascribed to that the prepared surface was smoother with higher twin density.

KEY WORDS super austenitic stainless steel, surface mechanical attrition treatment (SMAT), gradient structure, nanotwin, electrochemical corrosion

资助项目 国家自然科学基金(51871159, 11972350 和 11890680)

收稿日期 2021-12-04 定稿日期 2021-12-14

作者简介 陈婷婷,女,1996年生,硕士生

通讯作者 韩培德,E-mail:hanpeide@tyut.edu.cn,研究方向为金属材料耐蚀性能与力学性能

DOI 10.11902/1005.4537.2021.349

超级奥氏体不锈钢(SASS)因其优异的力学性能和耐腐蚀性能而受到人们的广泛关注。与传统奥氏体不锈钢相比,典型的S31254超级奥氏体不锈钢^[1,2]在添加了Cr、Mo和Ni等合金元素后,其在恶劣环境下的耐点蚀和耐缝隙腐蚀性能得到了极大的提高^[3-6],因而被广泛应用于脱盐工业、海水处理、海上钻井平台、含氯漂白设备和烟气脱硫设备等极端恶劣的工作环境中^[7-9]。然而其不足之处在于屈服强度过低,仅为280 MPa,因此,如何同时提高力学性能和耐蚀性能成为当前研究的热点。

梯度结构材料因具有优异的综合力学、耐蚀性能而备受关注。梯度结构的最表层为纳米结构,中心为粗晶结构,两者之间结构单元尺寸呈梯度连续变化^[10]。研究表明,梯度层中的纳米晶体和孪晶界有助于提高316LN不锈钢在3.5% (质量分数) NaCl溶液中的耐蚀性^[11]。然而,SMAT处理产生的较大粗糙度、微应变和裂纹阻碍了无缺陷钝化膜的形成,从而降低了316不锈钢在0.1 mol/L NaCl中的耐蚀性^[12],因此,制备耐蚀性能最好、缺陷较少的梯度结构以满足工程应用的要求,具有重要意义。

塑性变形技术是制备梯度结构的常用方法^[13-16],包括表面机械研磨处理(SMAT)^[17]、表面机械磨削^[18]、表面滑动^[19]和表面旋转^[20]等。这些技术的要点是在大块试件表面施加累积塑性变形。外加应变随应变速率沿表层深度呈梯度分布,使组织细化形成梯度^[17]。对于低层错能(SFE)的金属/合金,变形孪生是适应塑性变形的主要响应,因此变形孪晶密度以梯度的形式产生。距离表面越近,变形孪晶密度越高。梯度纳米孪晶结构兼具优异的力学和耐蚀性能^[21],甚至优于晶粒尺寸梯度结构^[22]。

本文通过SMAT技术制备了梯度纳米孪晶结构,对孪晶结构进行了详细表征,并通过电化学试验确定了梯度结构样品的最佳耐蚀层。

1 实验方法

实验用S31254不锈钢采用ASTMA312中的成分标准,采用真空感应炉进行熔炼,主要化学成分(质量分数,%)为:C 0.0085, Cr 19.791, Ni 17.883, Cu 0.751, Nb 0.009, Si 0.632, Mn 0.809, Mo 5.830, Al 0.006, N 0.214, Fe余量。1.3 mm厚的热轧板经1220 °C高温退火2 h后得到粗晶(CG)组织,对其进行SMAT处理^[17]。在SMAT过程中,直径为2 mm的钢珠在封闭的容器中通过高功率超声装置以20 kHz的系统频率被加速,钢珠在高应变速率下随机撞击板

材表面,使表层严重变形。板材两表面均进行45 min的SMAT处理以得到梯度结构(GS)样品。

测量梯度结构样品横截面的维氏显微硬度(HV),每次测试在25 g的载荷下保持15 s的停留时间。使用配备了电子背散射衍射(EBSD)探头的Gemini SEM 300高分辨场发射扫描电镜(SEM)对梯度结构进行表征。在EBSD观察之前,对梯度样品的横截面进行机械抛光。采用FEI TECNAI G2 20S的透射电镜(TEM)对孪晶进行分析,TEM样品采用双喷减薄方法制备,双喷液选择8%高氯酸酒精溶液,电压为38 V,温度为-25~30 °C。

将GS样品打磨至不同厚度,逐层进行电化学腐蚀。电化学实验所用设备为平板电解池及CS350型电化学工作站。采用三电极测试体系,工作电极(WE)为待测试样,参比电极(SCE)和辅助电极(CE)分别为饱和甘汞电极和铂片电极。腐蚀测试环境为10% (质量分数) NaCl溶液,测试温度为室温。动电位极化测试待开路电位稳定后,从-0.2V_{ocp}以0.5 mV/s的速率向阳极方向扫描至10⁻² A/cm²时停止。电化学阻抗测试在恒定开路电位下,使用幅值为10 mV的正弦波为扰动信号,频率扫描范围为10⁵~10² Hz,得到的实验数据使用Zsimpwin软件进行等效电路拟合。在进行电化学实验之前,所有样品进行机械抛光,并用无水乙醇清洗保证样品表面无杂质。

2 结果与讨论

2.1 显微组织分析

图1为CG样品和GS样品横截面的微结构。图1a和b分别为CG样品的带对比度(BC)图和反极图(IPF),可以看出,充分固溶处理后的CG为具有单相FCC结构的等轴晶组织,其平均晶粒尺寸为200 μm,晶粒较大,同时可以看到大量退火孪晶的存在。图1c和d分别为GS样品的BC图和IPF图,经过大塑性变形后,样品中并未发生相变,GS仍保持原始的FCC单相结构。同时可以看出,SMAT处理过后样品并未产生晶粒细化。经过巨大的塑性变形后,接近SMAT表面处衬度较暗,说明此处位错密度和缺陷密度较高,同时孪晶密度也较高,随着深度增加,位错密度和孪晶密度逐渐减小,接近芯部时已无孪晶存在,保持原始粗晶组织。

图2为GS样品横截面的梯度层孪晶结构,从图2a和b中可以清晰地看到由塑性变形产生的变形孪晶,随深度增加,变形量逐渐较小,孪晶数量和密度随

之减小,梯度层厚度约为300 μm,在距表层300 μm处仍存在少量变形。图2c和d为距表层约10 μm处的BC图和IPF图,使用40 nm扫描步长进行表征。IPF图可以反映晶体中不同晶粒的取向特征,S31254不锈钢具有单相的FCC结构,在FCC结构中,基体与孪晶之间存在着 $60^\circ <111>$ 的转轴关系,从图中可以更清晰地看到与基体取向明显不同的条带状组织,即为不同取向的变形孪晶,如图2d所示,孪晶之间彼此交错,相互作用,对梯度层组织起到了结构细化的作用,进而造成强化。除此之外,还存在大量的变形带和滑移带,其与孪晶也会产生相互作用。

为了对孪晶组织进行更小尺度的观察,进行了TEM表征。图3a和b分别为最表层和距表层40 μm处的TEM明场像。由于晶粒尺寸较大,并未观察到晶界,而孪晶清晰可见,选区电子衍射斑点证明了孪

晶的存在。最表层纳米尺度变形孪晶数量多、密度大,约为 $4.22 \mu\text{m}^{-2}$,不仅存在一次孪晶,还存在二次孪晶,充分细化了该位置处的FCC基体,同时位错密度也较高,与孪晶相互作用。在距表层40 μm处,纳米尺度变形孪晶的数量明显减少,密度约为 $1.50 \mu\text{m}^{-2}$,而位错密度依然较高,同时大量的变形带与孪晶相互交割,同样细化了基体。这些观察均与EBSD观察到的结果相对应,因此,通过SMAT大塑性变形后,在样品中形成了显著的纳米尺度变形孪晶密度梯度结构。

为进一步对梯度结构进行表征并确认梯度层厚度,对GS样品的横截面进行显微维氏硬度测试,其沿深度方向的分布规律如图4所示。GS样品总厚度约为1.3 mm,样品两侧最表层处硬度最大,约为3.4 GPa,相比之下,芯部粗晶层硬度最小,约为2.0 GPa。在两者之间,随着与表层距离的增加,硬

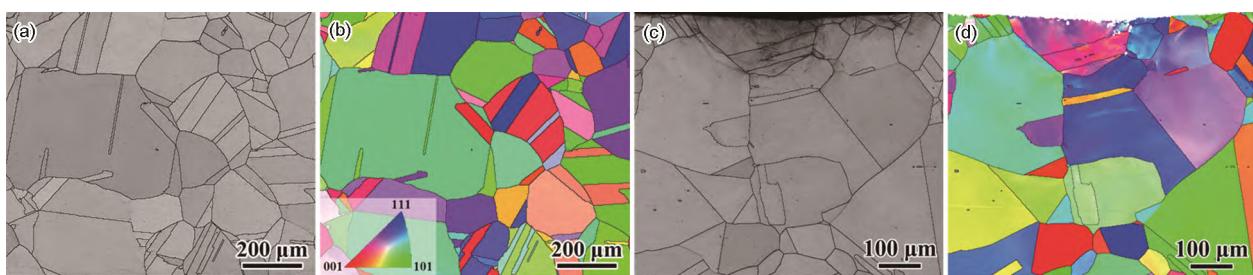


图1 CG样品和GS样品横截面的微结构

Fig.1 Microstructures of CG and GS samples in cross section: (a) BC map of CG; (b) IPF map of CG; (c) BC map of GS; (d) IPF map of GS

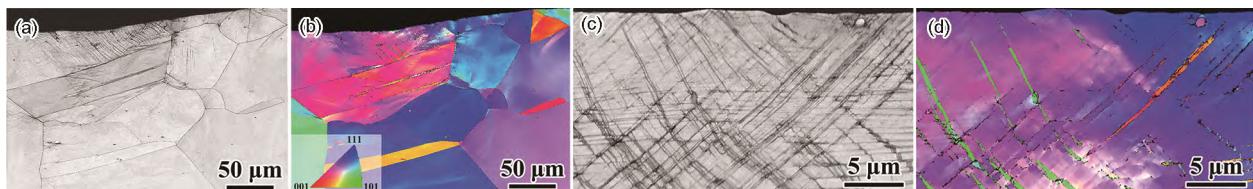


图2 GS样品横截面的微结构

Fig.2 Microstructures of GS samples in cross section: (a) BC map of GS in 300 μm deep; (b) IPF map of GS in 300 μm deep; (c) BC map of GS in 10 μm deep; (d) IPF map of GS in 10 μm deep

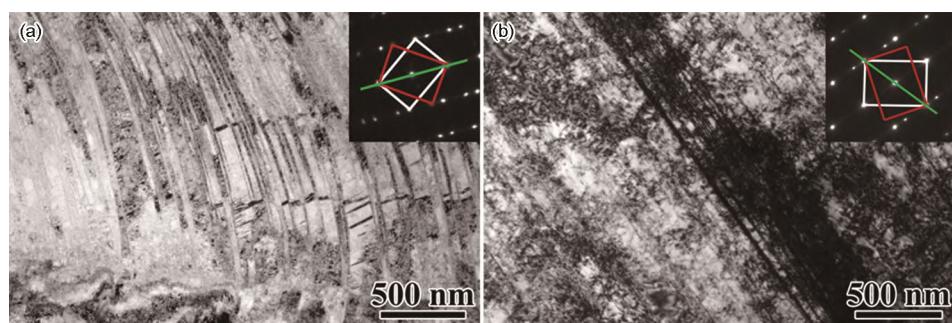


图3 GS样品的TEM图像

Fig.3 Bright field image at surface (a) and bright field image at depth of 40 μm (b). Inset in each map: the corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern of twin, all with the [011] zone axis

度逐渐减小,直到约300 μm处达到稳定,也就是说,梯度层厚度约为300 μm,约占样品总厚度的45%。最表层硬度如此之高的原因在于,该层经历了最大程度的塑性变形,因此产生了最高密度的纳米孪晶和位错,孪晶界与晶界相同,同样具有细化组织的作用,产生类似细晶强化的效果,所以,表层强度和硬度非常之高。随着深度增加,孪晶密度减少,细化作用减弱,硬度自然降低。显微硬度的观察也与微结构观察结果一致,通过SMAT技术成功制备出纳米孪晶密度梯度结构。

2.2 电化学结果分析

梯度结构具有非常优异的耐蚀性能,为了表征制备的纳米孪晶密度梯度结构的耐蚀性,分别对GS样品的不同层进行了电化学测试,得到的动电位极化曲线如图5所示。由图可见,所有曲线的大致走势均相同,说明腐蚀机理相似,主要分为4个阶段。首先,随着电位逐渐正移,电流密度逐渐下降;其次,电流密度降到最低点即自腐蚀电位(E_{corr})后开始进入溶解区;随着电位继续正移进入钝化区,不同层深处的钝化区都很明显,且覆盖的电位范围都比较大,说明梯度结构的耐蚀性较好。自腐蚀电位和点蚀电

位都是评价耐蚀性的重要指标,其值越大,说明金属的耐蚀性越强。图5c总结了梯度结构不同层深处的自腐蚀电位和点蚀电位随层深的变化趋势,从图中可以看出,从40 μm开始,随着层深的增加,自腐蚀电位逐渐增大,在80 μm处达到最大,之后随着层深的继续增加,自腐蚀电位逐渐减小,并且各层点蚀电位差异很小,说明梯度结构中,随层深的增加耐蚀性先增加后减小,在80 μm处耐蚀性最好。

对所有层深位置进行电化学阻抗谱分析,同样分为小于80 μm和大于80 μm两部分进行分析,其结果如图6所示。图6a和c的Nyquist曲线都显示所有层深处的曲线状均呈圆弧形,表明其腐蚀机制相同。所有曲线都为单一的容抗弧,且容抗弧半径变化趋势也随层深增加先增大后减小,在80 μm处最大,这表明在模拟溶液中该位置发生点蚀的阻力更大。从图6b和d的Bode图中可以看到,所有层深处的阻抗值从高频到低频逐渐变大,而80 μm位置在全频率段阻抗值保持最大,这表明其耐蚀性能较好。

梯度结构的耐蚀性可能与两个因素有关,一是孪晶密度,二是表面粗糙度。已有研究^[23]表明,两者对于耐蚀性的影响均较大。在梯度结构中,孪晶可以降低钝化膜的成核能因而具有更好的耐蚀性^[24],但是靠近表层处表面粗糙度和位错密度过高,凹坑内部形成的钝化膜基可能厚度比光滑表面更薄^[25],甚至会破坏钝化膜的整体性,因此当深度小于80 μm时,孪晶虽多,表面却更粗糙,导致钝化膜不易形成或者稳定性较差,进而导致耐蚀性下降;而在80 μm处其孪晶密度仍然较高,但粗糙度和位错密度并不像表层那样高,因此其钝化膜较易形成且稳定性较好,耐蚀性能最好;当深度大于80 μm时,虽然粗糙度下降,光滑表面增加,但孪晶密度也下降,因此钝化膜不易形成。这也正是梯度结构耐蚀性随深度增加先增加后降低的重要原因。

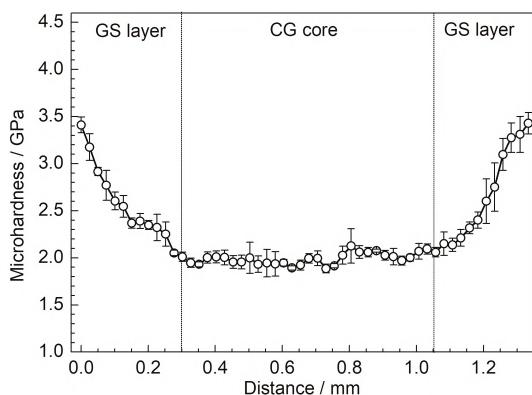


图4 GS样品横截面的显微维氏硬度分布

Fig.4 Distribution of HV values in cross section of GS specimen

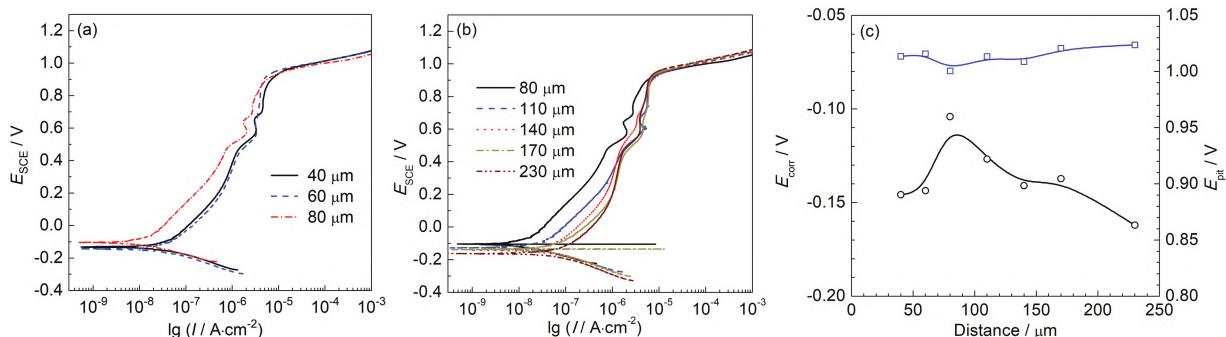


图5 GS样品的不同层在10%NaCl溶液中的动电位极化曲线

Fig.5 Potentiodynamic polarization curves from 40 μm to 80 μm layer (a), from 80 μm to 230 μm (b) in 10%NaCl solution of GS specimen and E_{corr} and E_{pit} distance curves (c)

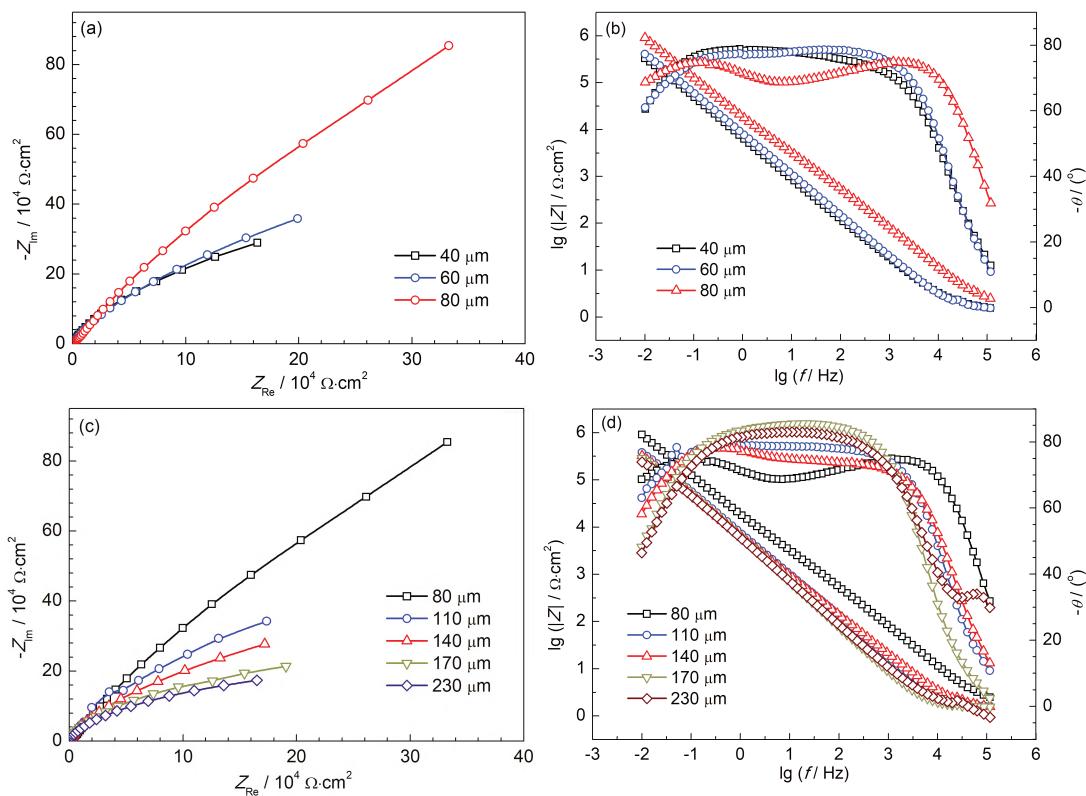


图6 GS 样品的不同层在10%NaCl溶液中的电化学阻抗谱

Fig.6 Nyquist (a, c) and Bode (b, d) diagrams of impedance spectra from the 40 μm layer to the 80 μm layer (a, b) and from the 80 μm layer to the 230 μm layer (c, d) in 10%NaCl solution of GS specimen

3 结论

(1) 经过SMAT处理后在S31254超级奥氏体不锈钢中制备得到了梯度结构,表层为高密度纳米尺度变形孪晶,随着距表层深度的增加,孪晶密度逐渐降低,芯部仍为粗晶组织。

(2) 梯度层中高密度纳米孪晶细化组织,显著提高了硬度。

(3) 梯度结构中,不同层的耐蚀性由孪晶密度和表面粗糙度共同决定,距表层80 μm 处耐蚀性最好。

参考文献

- [1] Wu C C, Wang S H, Chen C Y, et al. Inverse effect of strain rate on mechanical behavior and phase transformation of superaustenitic stainless steel [J]. Scr. Mater., 2007, 56: 717
- [2] Abd El Meguid E A, Abd El Latif A A. Critical pitting temperature for type 254 SMO stainless steel in chloride solutions [J]. Corros. Sci., 2007, 49: 263
- [3] Xu Y Q, Zhao C H, Ma H W, et al. Research on the welding technique of 254SMo super austenitic stainless steel [J]. Elec. Weld. Mach., 2013, 43(5): 142
(徐玉强, 赵翠华, 马洪伟等. 超级奥氏体不锈钢254SMo焊接工艺[J]. 电焊机, 2013, 43(5): 142)
- [4] Zheng S P, Yu Y. Corrosion resistant properties & welding of 6%Mo super austenitic stainless steel [J]. China Chem. Ind. Equip., 2013, 15(4): 26
- [5] Bai Y J, Liu J, Lv X G, et al. Corrosion resistance of super austenitic stainless steel 254SMo welded joint [J]. Weld. Join., 2016, (9): 21
(白永杰, 刘洁, 吕孝根等. 超级奥氏体不锈钢254SMo焊接接头耐蚀性能[J]. 焊接, 2016, (9): 21)
- [6] Wang C G, Wei J, Wei X, et al. Crevice corrosion behavior of several super stainless steels in a simulated corrosive environment of flue gas desulfurization process [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2019, 39: 43
(王长罡, 魏洁, 魏欣等. 几种超级不锈钢在模拟烟气脱硫环境中的缝隙腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39: 43)
- [7] Sun C Q. Development, application and characteristic of super austenitic stainless steel [J]. Process Equip. Des., 1999, 36(6): 38
(孙长庆. 超级奥氏体不锈钢的发展, 性能与应用(上)[J]. 化工设备设计, 1999, 36(6): 38)
- [8] Zhao K, Li X Q, Wang M T, et al. Corrosion behavior of four corrosion-resistant alloys in ultra-supercritical boiler flue gas condensate [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2021, 41: 493
(赵康, 李晓琦, 王铭滔等. 4种耐蚀合金在超超临界锅炉烟气冷凝液中的腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2021, 41: 493)
- [9] Yi P, Hou L F, Du H Y, et al. NaCl induced corrosion of three austenitic stainless steels at high temperature [J]. J. Chin. Soc. Corros. Prot., 2022, 42: 288
(伊璞, 侯利锋, 杜华云等. 新型奥氏体不锈钢高温NaCl腐蚀行为研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2022, 42: 288)
- [10] Lu K. Gradient nanostructured materials [J]. Acta Metall. Sin., (郑世平, 于洋. 6%Mo超级奥氏体不锈钢耐蚀特性及其焊接[J]. 中国化工装备, 2013, 15(4): 26)

- 2015, 51: 1
(卢柯. 梯度纳米结构材料 [J]. 金属学报, 2015, 51: 1)
- [11] Hao Y W, Deng B, Zhong C, et al. Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion behavior of 316 stainless steel [J]. *J. Iron. Steel Res. Int.*, 2009, 16: 68
- [12] Balusamy T, Kumar S, Sankara Narayanan T S N. Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel [J]. *Corros. Sci.*, 2010, 52: 3826
- [13] Zhu K Y, Vassel A, Brisset F, et al. Nanostructure formation mechanism of α -titanium using SMAT [J]. *Acta Mater.*, 2004, 52: 4101
- [14] Li J S, Gao W D, Cao Y, et al. Microstructures and mechanical properties of a gradient nanostructured 316L stainless steel processed by rotationally accelerated shot peening [J]. *Adv. Eng. Mater.*, 2018, 20: 1800402
- [15] Wang H T, Tao N R, Lu K. Architectured surface layer with a gradient nanotwinned structure in a Fe-Mn austenitic steel [J]. *Scr. Mater.*, 2013, 68: 22
- [16] Wang J J, Tao N R, Lu K. Revealing the deformation mechanisms of nanograins in gradient nanostructured Cu and CuAl alloys under tension [J]. *Acta Mater.*, 2019, 180: 231
- [17] Lu K, Lu J. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment [J]. *Mater. Sci. Eng.*, 2004, 375-377A: 38
- [18] Liu X C, Zhang H W, Lu K. Strain-induced ultrahard and ultrastable nanolaminated structure in nickel [J]. *Science*, 2013, 342: 337
- [19] Hughes D A, Hansen N. Graded nanostructures produced by sliding and exhibiting universal behavior [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87: 135503
- [20] Wang X, Li Y S, Zhang Q, et al. Gradient structured copper by rotationally accelerated shot peening [J]. *J. Mater. Sci. Technol.*, 2017, 33: 758
- [21] Zhang Y, Meng G Z, Shao Y W, et al. Electrochemical corrosion behavior of nickel coating with high density of nano-scale twins [J]. *J. Chin. Soc. Corros. Prot.*, 2009, 29: 99
(张义, 孟国哲, 邵亚薇等. 高密度纳米孪晶镍镀层的电化学腐蚀行为 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 29: 99)
- [22] Cheng Z, Zhou H F, Lu Q H, et al. Extra strengthening and work hardening in gradient nanotwinned metals [J]. *Science*, 2018, 362: 559
- [23] Chen X D, Li Y S, Zhu Y T, et al. Layer-by-layer corrosion behavior of 316LN stainless steel with a gradient-nanostructured surface [J]. *Electrochim. Commun.*, 2020, 110: 106642
- [24] Hills G J, Peter L M, Scharifker B R, et al. The nucleation and growth of two-dimensional anodic films under galvanostatic conditions [J]. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 1981, 124: 247
- [25] Heuer A H, Kahn H, Ernst F, et al. Enhanced corrosion resistance of interstitially hardened stainless steel: implications of a critical passive layer thickness for breakdown [J]. *Acta Mater.*, 2012, 60: 716