

· 工艺材料进展 ·

## 不锈钢的纳米化工艺及其耐腐蚀性

郑志军 高岩

(华南理工大学机械工程学院, 广州 510641)

**摘要** 叙述了不锈钢表面纳米化技术-表面机械研磨处理, 喷丸法, 异步轧制法和激光表面熔融法和不锈钢块体纳米化技术-机械合金法, 惰性气体凝聚原位加压法, 电化学沉积法, 非晶晶化法和大塑性变形法。纳米化不锈钢的耐蚀性能直接受到纳米晶结构的影响, 结构均匀, 无位错, 无应力是获得优异耐蚀性的前提。

**关键词** 不锈钢 纳米化工艺 耐蚀性

## Nanocrystallization Technology and Corrosion Resistance of Stainless Steel

Zhen Zhijun and Gao Yan

(School of Mechanical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

**Abstract** The surface nanocrystallization technology of stainless steel such as surface mechanical attrition treatment, shot peening, cross shear rolling and laser surface melting and the bulk nanostructured technology such as mechanical alloy method, inert gas condensation in-situ compression, electrochemical deposition, crystallized from amorphous solid and severe plastic deformation method is presented. The corrosion resistance of nanocrystallized stainless steel is affected directly by nanocrystalline structure and the features including uniform structure, free-dislocation and internal stress are preconditions to get excellent corrosion resistance.

**Material Index** Stainless Steel, Nanocrystallization Technology, Corrosion resistance

开发强度更高、耐磨性更优的新型不锈钢成为不锈钢材料发展的目标。而纳米化可显著提高材料的硬度和耐磨性<sup>[1]</sup>, 是满足这一要求的有效方法之一。但是, 传统腐蚀理论认为, 晶界是腐蚀的活性区, 纳米晶/超细晶合金的耐蚀性能会比较差, 因此, 较少有人尝试利用形成纳米晶/超细晶结构的方法来提高不锈钢的强度。近年来有研究表明<sup>[2-4]</sup>, 在适当的成分和环境条件下, 由于纳米晶结构的晶界扩散通道<sup>[5]</sup>有促进自钝化元素在合金表面富集和表面形成更致密钝化膜的作用, 纳米晶合金也可以具有很好的耐蚀性能。

### 1 不锈钢的纳米化

#### 1.1 不锈钢的表面纳米化

不锈钢的表面纳米化, 就是通过机械物理或者化学的方法在不锈钢表面获得一层厚度在微米级的纳米晶结构改性层。目前国内外应用较多的工艺有以下几种。

(1) 表面机械研磨处理(surface mechanical attrition treatment, SMAT)法<sup>[6]</sup>是 20 世纪末由卢柯等提出并用于材料表面的纳米化。它的基本原理是在一个“U”形的容器中放置大量球形弹丸, 容器的上部固定样品, 下部与振动发生器相连。工作时弹丸从

各个方向以较大的能量与样品碰撞, 使材料的表面通过强烈塑性变形而实现纳米化。对于高层错能的材料来说, 其晶粒细化机制主要是位错运动机制, 晶粒细化主要通过材料在塑性变形过程中不同方向的位错滑移来实现, 如 SMAT 处理的纯铁<sup>[7]</sup>和铝合金<sup>[8]</sup>便属于这种情况; 对于低层错能的材料来说, 其晶粒细化机制从位错机制转变为机械孪晶机制, 晶粒的细化主要是不同方向的孪晶交叉作用的结果, 如 SMAT 处理的 AISI304 不锈钢<sup>[9]</sup>便是如此。这种方法的优点是在不改变材料化学成分的情况下显著提高材料的整体机械性能, 且工艺简单, 可应用性强, 成本低。此技术已成功应用于包括纯金属、钢铁及合金在内的多种材料的表面纳米化, 获得了硬度和耐磨性显著改善的纳米晶层。近年来将这种技术应用到不锈钢的表面纳米化的研究也有报道<sup>[9,10]</sup>, 如张洪旺<sup>[10]</sup>利用表面机械研磨诱导表面纳米化在 AISI304 不锈钢表面获得厚度在 0 ~ 30  $\mu\text{m}$ 、平均晶粒尺寸在 5 ~ 10 nm 的纳米晶层, 提高了 AISI304 不锈钢的表面硬度。

(2) 喷丸法(shot peening)基本原理与 SMAT 法相似, 只是 SMAT 法的动力来自弹丸的机械振动, 而喷丸法按动力源的不同又可分为风动式喷丸法

(sand blasting attrition treatment, SAT)、超声波喷丸法(ultrasonic shot peening, ULSP)、激光喷丸法(laser peening, LP)等。这些喷丸方法均能对材料进行表面纳米化,如 Wang<sup>[11]</sup>利用 SAT 法在 AISI304 不锈钢表面获得了 5  $\mu\text{m}$  厚、晶粒尺寸为 20 nm 左右的表面纳米晶层,其硬度得到明显提高。钟蜀晖<sup>[12]</sup>等利用 ULSP 法在 GH4049 镍基高温合金上制备出了纳米晶表面层,表面纳米化后材料表面硬度明显提高。王天生<sup>[13]</sup>等利用 LP 法在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面获得了 18 nm 的纳米晶改性层。

(3) 异步轧制法(cross shear rolling, CSR)<sup>[14]</sup>是一种两个工作轧辊圆周速度不等,使轧制变形区产生一种搓轧变形的新的轧制技术。它有两种基本形式:一是辊径相同,转速不同,即异速异步;二是转速相同,辊径不同,即异径异步。CSR 工艺具有轧制压力小、产品精度高、能够显著改善产品表面质量等特点。这种方法适用于薄材和带材的表面纳米化。它通常与上述 SMAT 和 SP 法联合应用(SMAT + CSR 或 SP + CSR),即先对不锈钢材料表面进行机械研磨或喷丸处理,在不锈钢表面预先获得一层纳米级的改性层后,再利用异步轧制法进一步处理,使材料表面改性层的晶粒尺寸进一步细化。这与微米级晶粒材料经 CSR 后的情况不一样,这种不同可能是由于随着晶粒尺寸减小到纳米量级时,材料的塑性变形已不是通过位错滑移,而是通过纳米晶晶界滑移和晶粒转动完成的<sup>[15]</sup>。吕爱强<sup>[16]</sup>等利用 SMAT + CSR 法成功对 316L 不锈钢进行了表面纳米化,获得了厚度在 50  $\mu\text{m}$ 、晶粒尺寸在 5 ~ 15 nm 的纳米晶层,其改性层硬度提高约 2 倍。

(4) 激光表面熔融法(laser surface melting, LSM)<sup>[17,18]</sup>是以激光作为热源,并利用激光快速加热和快速冷却的特点,在不锈钢表面进行照射使其表层快速熔融再快速凝固,从而在不锈钢表面形成一层几个微米厚的纳米晶层。它与激光喷丸表面纳米化(LP)的原理不同,LP 法是通过大塑性变形来使晶粒细化的,而 LSM 法是通过金属的快速熔融和快速凝固来实现晶粒细化的。其冷却速度高达  $10^6$  K/s。因此它可以突破材料平衡相图的限制而形成一些原子的超饱和固溶体,从而在不锈钢表面局部区域形成非平衡纳米晶化合物层。Yang Jing<sup>[19]</sup>将此技术应用到不锈钢的表面纳米化,利用 Nd-YAG 脉冲激光在 AISI329 不锈钢表面成功获得晶粒尺寸在 80 ~ 600 nm 的纳米晶薄层,晶粒尺寸的不同主要是激光能量密度不同造成的。

如果从广义的角度来理解,不锈钢表面纳米化技术还应包括电镀、化学镀、热喷涂等在内的镀(涂)覆和沉积技术。这些技术也可以在不锈钢表面获得纳米晶薄膜,从而改善不锈钢的物理和化学性能。这些镀(涂)覆技术所获纳米晶薄膜不但在组织结构上与基体不同,其化学成分也有较大差别。这些薄膜与基体间通常会存在机械空隙,结合力较差,严重影响材料性能的发挥。因此,这些技术较少在高强度高耐蚀性不锈钢的开发中应用。

## 1.2 不锈钢的块体纳米化

与不锈钢的表面纳米化相比,目前对不锈钢块体纳米化的研究相对较少。现阶段制备块体纳米晶金属材料主要有两种途径:

(1)“从小到大”法,即先制取纳米粉,再通过压制烧结等工艺获得块体纳米结构材料。这种方法主要包括机械合金法<sup>[20]</sup>、惰性气体凝聚原位加压法<sup>[21]</sup>等,这些工艺制备的块体纳米晶材料的主要缺陷是材料内晶粒和晶界容易被污染且材料中存在孔隙,从而容易丧失纳米材料的优异性能,对于耐蚀性则更加不利。因此,这种“从小到大”法不适用于制备高强度、高耐蚀性的优质不锈钢。

(2)“从大到小”法,属于这种方法的有电化学沉积法<sup>[22]</sup>、非晶晶化法<sup>[23]</sup>和大塑性变形法<sup>[24,25]</sup>等。其中电化学沉积法和非晶晶化法只适用于特定的合金体系,无法制备不锈钢材料;近年来迅速发展起来的大塑性变形(severe plastic deformation, SPD)法是通过纯剪切或扭曲变形使晶粒细化从而获得块体纳米晶材料的工艺,这种方法能获得干净、致密的大尺寸块体纳米晶/超细晶(100 nm 数量级)材料,是制备块体纳米晶材料的一种较理想工艺。如 Valiev 的研究小组<sup>[26]</sup>利用 SPD 法制备了铝基和镁基合金块体超细晶材料(晶粒尺寸 200 nm 左右);Islangaliyev<sup>[27]</sup>利用此法分别制备出块体纳米晶纯镍和纯铜材料(晶粒尺寸 110 nm 左右)。但利用 SPD 法来制备块体纳米晶不锈钢的报道还较少,主要原因是不锈钢的强度和加工硬化制约了 SPD 法在这方面的应用。尽管如此,SPD 法还是目前块体不锈钢纳米化唯一可行的方法。可以考虑通过改善 SPD 工艺参数和改进 SPD 模具来克服不锈钢材料在强度和加工硬化方面的制约,从而制备出块体纳米晶不锈钢。龚志华<sup>[28]</sup>曾利用这种方法对 00Cr18Ni12 奥氏体不锈钢进行过尝试,获得了晶粒尺寸为 150 nm 左右的块体超细晶不锈钢。

## 2 纳米晶不锈钢的耐蚀性能

不锈钢的“不锈性”与不锈钢在腐蚀介质中生成的钝化膜质量有关,钝化膜的成分、组织结构、厚度、稳定性以及均匀性等均直接影响不锈钢的耐蚀性能<sup>[29]</sup>。不锈钢纳米化后这种“不锈性”是否受到影响,是加强了还是减弱了,关键还是看纳米化后不锈钢在腐蚀介质中所形成的钝化膜质量。只有当自钝化能力强的元素在纳米晶界提供更多扩散通道的作用下在表面富集,并促进合金表面生成结构更均匀、更致密的钝化膜,才会使“不锈性”得到加强,从而提高纳米晶合金的耐蚀性能。反之,其“不锈性”减弱,耐蚀性能下降<sup>[30]</sup>。

吕爱强等<sup>[16]</sup>利用 SMAT 和 SMAT + CSR 法在 316L 不锈钢上获得了纳米晶薄膜层,并研究了原始样品与 SMAT 和 SMAT + CSR 后样品在  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的耐蚀性能。研究表明,SMAT 和 SMAT + CSR 后样品的耐蚀性能均比原始样品差,但 SMAT + CSR 后样品的耐蚀性能较 SMAT 后的样品有所改善,不过改善的幅度非常有限。对于前者是材料纳米化后其微观结构中缺陷数量增加造成钝化膜结构不致密所致;对于后者是 CSR 后样品表面层纳米晶尺寸更为均匀,减小了微电池作用所至<sup>[17]</sup>。王天生<sup>[13]</sup>等利用喷丸法在 1Cr18Ni9Ti 不锈钢表面获得了 18 nm 的纳米晶改性层,发现纳米化后试样在 3.5% NaCl 溶液中的动电位极化特性得到明显改善,更容易形成表面钝化膜,其抗氯离子的腐蚀性能也得到显著提高。

作者认为,不锈钢在表面纳米化后如果不做任何处理其耐蚀性一般不会改善,原因是纳米化后样品中位错密度和晶界缺陷大幅提高,使得钝化膜的均匀性和稳定性下降,同时钝化膜与纳米晶改性层之间的结合力也会受到影响,因此其耐蚀性能下降。如果通过适当热处理来降低样品中的位错密度和晶界缺陷,其耐蚀性能则会得到较大改善。Wang<sup>[11]</sup>的研究证明了这一点,他们利用喷丸技术在 AISI304 不锈钢表面获得了厚度约为 5  $\mu\text{m}$ 、晶粒尺寸约为 20 nm 的改性层,研究了未加工不锈钢、喷丸后的不锈钢以及喷丸后再热处理的不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的耐蚀性能。结果发现第三种情况的不锈钢耐蚀性能最优,其表面所生成的钝化膜抗刻蚀性和纳米级机械性能也最好,没有经过热处理的第二种情况,不锈钢的耐蚀性和其表面生成的钝化膜质量最差。Gao<sup>[4]</sup>等在对铁基上化学镀 Ni-P、Ni-W-P 纳米

晶镀层的耐蚀性能的研究中也发现了类似规律。

不锈钢表面纳米化后其耐蚀性能从表面来看取决于钝化膜的质量,而决定钝化膜质量的根本因素是表面纳米晶改性层的质量。改性层晶粒细化均匀、位错密度低、少内应力,则在其表面生成的钝化膜质量较高,其耐蚀性能便会得到改善。相反,钝化膜质量下降,耐蚀性能势必下降。因此,无论用哪种方法来进行不锈钢的表面纳米化,都应使获得的纳米晶改性层结构尽量均匀、位错密度尽量低,并利用高密度晶界为自钝化能力强的铬元素提供更多扩散通道,让合金表面生成更致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜,使不锈钢表面纳米化后的耐蚀性能得到改善。

目前,对块体纳米化后不锈钢耐蚀性能的研究较少,主要原因还是块体纳米晶不锈钢的制备问题。块体纳米化后不锈钢的耐蚀性能与表面纳米化后不锈钢的耐蚀性能是否相同,还有待研究。可对同一种不锈钢材料来说,在相同腐蚀介质中,单从钝化膜的形成机理来看,二者应该相同,所不同的是表面纳米化在不锈钢表面所形成的纳米晶层一般只有几微米或几十微米厚,依靠纳米晶结构中短路扩散通道为不锈钢表面钝化膜的再生所能提供的钝化元素 Cr 非常有限,因此钝化膜的再生能力必定受到影响。而块体纳米化后,不锈钢在三维方向均为纳米晶结构,可在整块不锈钢的范围内通过短路扩散通道为不锈钢表面钝化膜的再生提供钝化元素 Cr,提高钝化膜的再生能力,从而改善块体纳米晶不锈钢的耐蚀性能。但值得注意的是,在块体纳米晶不锈钢中,虽然从热力学角度来看,钝化元素可通过大量晶界扩散通道扩散至材料表面,但从动力学角度来看,这种扩散在室温下未必能实现。因为扩散元素从材料心部向表面进行扩散,属于长程扩散,在这种长程扩散中扩散大原子势必越过大量势垒,需要足够的能量。如果室温下不能实现这种长程扩散,就需要提高不锈钢的环境温度或前处理温度,那么需要多高的温度和时间才能实现这种长程扩散,这些问题值得探讨。

## 3 不锈钢的纳米化工艺展望

由于表面纳米化所获得的纳米晶结构层较薄,纳米晶结构的优异性能对材料机械力学性能和耐蚀性能的改善都非常有限,不能满足工业上大尺寸结构件的要求。因此,急需开展对块体纳米晶不锈钢的制备工艺及其腐蚀行为的研究,为获得高强度、高耐蚀性的不锈钢做准备。在制备工艺方面,主要摸

索出制备块体纳米晶不锈钢的工艺参数,获得没有裂纹的块体纳米晶不锈钢;在腐蚀行为方面,利用电化学法测定不锈钢超细晶化前后腐蚀性能的变化,通过 X 射线光电子谱分析不锈钢纳米晶化前后铬元素在表层沿深度方向的分布梯度变化、表面钝化膜结构和厚度的变化等,考察自钝化性能很强的铬元素在纳米晶界扩散通道作用下是否在表面发生了富集而形成了更致密的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜;另外,铬元素沿纳米晶界的扩散在室温下能否发生?还是需要一定的温度条件?铬元素在纳米晶界条件下的扩散随温度和时间变化的动力学如何?对表层  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  钝化膜的致密度和厚度有多大影响?这方面的研究都有待加深。相关研究可以加深人们对纳米晶不锈钢腐蚀机理的认识,并为不锈钢纳米化过程中如何发挥

高密度晶界对耐蚀性能可能带来的正面作用提供科学的指导。

#### 4 结论

不锈钢的纳米化可分为表面纳米化和块体纳米化,不同的工艺可获得不同功能的纳米晶不锈钢。纳米晶结构可以提高不锈钢的强度,而不锈钢纳米化后耐蚀性能如何,不同的研究者得出了不同的结论,这可能与纳米晶不锈钢的制备工艺、微观结构的均匀性、位错密度高低以及腐蚀环境等有关,还需要进一步的研究加以澄清。为了满足现代工业大尺寸结构件的要求,发展块体纳米晶不锈钢的制备工艺及性能研究是目前纳米晶不锈钢研究领域的重点,也是获得高强度、高耐蚀性超级不锈钢的有效途径。

#### 参考文献

- Gleiter H. Nanocrystalline Materials. Progress in Mater. Sci, 1989, 33 (4): 223
- Souza C A C, Kiminami C S. Crystallization and Corrosion Resistance of Amorphous FeCuNbSiB. Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, 219: 155
- Souza C A C, Kuri S E, Politti F S, et al. Corrosion Resistance of Amorphous and Polycrystalline FeCuNbSi Alloys in Sulfuric Acid Solution. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, 247: 69
- Gao Y, Zheng Z J, Zhu M, et al. Corrosion Resistance of Electrolessly Deposited Ni-P and Ni-W-P Alloys With Various Structures. Mater. Sci. Eng, 2004, A381: 98
- 李铁藩. 金属晶界在高温氧化中的作用. 中国腐蚀与防护学报, 2002, 3: 180
- 卢柯, 吕坚. 一种金属材料表面纳米层的制备方法. 中国专利 (99122670.4), 1999
- Tao N R, Wang Z B, Tong W P, et al. An Investigation of Surface Nanocrystallization Mechanism in Fe Induced by Surface Mechanical Attrition Treatment. Acta Mater, 2002, 50: 4603
- Wu X, Tao N, Hong Y, et al. Microstructure and Evolution of Mechanically-induced Ultrafine Grain in Surface Layer of Al-alloy Subjected to USSP. Acta Materialia, 2002, 50: 2075
- Zhang H W, Hei Z K, Liu G, et al. Formation of Nanostructured Surface Layer on AISI304 Stainless Steel by Means of Surface Mechanical Attrition Treatment. Acta Materialia, 2003, 51: 1871
- 张洪旺, 刘刚, 黑祖昆, 等. 表面机械研磨诱导 AISI304 不锈钢表层纳米化. 金属学报, 2003, 39(4): 342
- Wang X Y, Li D J. Mechanical and Electrochemical Behavior of Nanocrystalline and Surface of 304 Stainless Steel. Electrochimica Acta, 2002, 47: 3939
- 钟蜀晖, 韩同伟. 表面纳米化对 GH4049 镍基高温合金性能的影响. 表面技术, 2006(1): 35
- 王天生, 于金库, 董冰峰, 等. 1Cr18Ni9Ti 不锈钢的喷丸表面纳米化及其对耐蚀性能的影响. 机械工程学报, 2005, 41(9): 25
- 胡东福. 异步轧制技术. 金属世界, 1994(4): 15
- Van Swygenhoven H, Caro A, Farkas D. A Molecular Dynamics Study of Polycrystalline Fcc Metals at the Nanoscale: Grain Boundary Structure and its Influence on Plastic Deformation. Mater. Sci. Eng. A, 2001, 309-310: 440
- 吕爱强, 张洋, 李瑛, 等. 异步轧制对表面纳米化 316L 不锈钢组织和性能的影响. 金属学报, 2005, 41(3): 271
- Zhang Z H, Elsayed-Ali H E. Surface Morphology of Laser Superheated Ph(111). Surf. Sci, 1998, 405: 271
- Bourguignon B, Stoica M, Dragnea B, et al. Laser Modifications of Si(100): Cl Surface Induced by Surface Melting: Etching and Cleaning. Surf. Sci, 1995, 338: 94
- Yang Jing, Lian Jianshe, Dong Qizhi, et al. Nano-structured Films Formed on the AISI329 Stainless Steel by Nd-YAG Pulsed Laser Irradiation. Applied Surf. Sci, 2004, 229: 2
- Schlump W, Grewe H. Technical Note: Nanocrystalline Materials by Mechanical Alloying. Int. J. Mater. Prod. Technol, 1990, 5(3): 281
- 王广厚, 韩明. 纳米微晶材料的结构和性质. 物理学进展, 1990, 10(3): 248
- Erb U. Electrodeposited Nanocrystals: Synthesis, Properties and Industrial Application. Nanostructured Materials, 1995(6): 533
- Lu K. Nanocrystalline Metals Crystallized From Amorphous Solids: Nanocrystallization, Structure and Properties. Mater Sci Eng Reports, 1996, 16: 161
- Valiev R Z, Islangaliev R K, Alexandrov I V. Bulk Nanostructured Materials From Severe Plastic Deformation. Progress in Materials Science, 2000, 45: 103
- Furukawa M, Horita Z, Nemoto M, et al. Review Processing of Metals by Equal-Channel Angular Pressing. Journal of Materials Science, 2001, 36: 2835
- Valiev R Z, Krasilnikov N A, Tesnev N K. Plastic Deformation of Alloys With Submicron-grained Structure. Mater Sci. Eng, 1991, A137: 35
- Islangaliev R K, Chmelik F, Kuzel R. Thermal Stability of Submicron Grained Copper and Nickel. Mater Sci Eng, 1997, A237: 43
- 龚志华, 王宝峰, 杨钢, 等. 00Cr18Ni12 奥氏体不锈钢多次等通道冷挤压时的组织和性能. 特殊钢, 2005, 26(1): 24
- 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- Mishra R, Balasubramaniam R. Effect of Nanocrystalline Grain Size on the Electrochemical and Corrosion Behavior of Nickel. Corrosion Science, 2004, 46: 3019

郑志军(1974-),男,讲师,2003年华南理工大学毕业,金属纳米材料的制备和性能研究。

高岩(1962-),女,教授,博士生导师。

收稿日期:2007-10-17