

# AISI 304 不锈钢加热过程中高温 $\delta$ 相形核 与生长的原位观察 \*

梁高飞<sup>1,2)</sup> 王成全<sup>1)</sup> 方园<sup>1)</sup>

1) 宝钢集团有限公司宝钢技术中心前沿技术研究所, 上海 201900

2) 上海交通大学材料科学与工程学院, 上海 200030

**摘要** 利用共焦激光扫描显微镜原位观察 AISI 304 不锈钢加热过程中高温  $\delta$  相的形核与生长. 结果表明, 1300—1400 °C 之间  $\delta$  相在  $\gamma$  晶界处优先析出, 而  $\delta$  相在  $\gamma$  晶粒内“爆炸”形成需在 1410 °C 以上;  $\delta$  相形成主要受控于 Ni 原子的扩散; 提高升温速率有利于  $\delta$  晶粒细化, 促使  $\delta/\gamma$  平界面失稳并出现二次枝晶.  $\delta$  相析出时以小平面为主, 另可见少量的小平面  $\delta$  晶体; 随着相变进行, 小平面状  $\delta$  相呈现出边缘钝化、向非小平面转变的趋势. 利用平直界面稳定临界扰动理论探讨了  $\delta$  相生长界面失稳的机制, 并从结晶动力学对  $\delta$  相生长方式转变的原因进行了分析.

**关键词** 不锈钢, 共焦激光扫描显微镜, 铁素体, 原位观察

中图分类号 TG113

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2006)08-0805-05

## IN SITU OBSERVATION OF NUCLEATION AND GROWTH OF HIGH-TEMPERATURE $\delta$ PHASE IN STAINLESS STEEL AISI 304 DURING HEATING

LIANG Gaofei<sup>1,2)</sup>, WANG Chengquan<sup>1)</sup>, FANG Yuan<sup>1)</sup>

1) Advanced Technology Institute, Technology Center of Baosteel, Shanghai 201900

2) School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030

Correspondent: LIANG Gaofei, Tel: (021)26649541, Fax: (021)26643987, E-mail: lianggf@baosteel.com

Supported by the Key Research Foundation of Baosteel Group of Shanghai (No.BG010101)

Manuscript received 2005-11-03, in revised form 2006-03-03

**ABSTRACT** The nucleation and growth behaviors of  $\delta$  phase in stainless steel AISI 304 during heating have been observed *in situ* by using a confocal laser scanning microscope. The results show that the  $\delta$  phase appeared preferentially at the  $\gamma$  grain boundaries in a temperature range from 1300 to 1400 °C, and precipitated eruptively within the  $\gamma$  grains at above 1410 °C. The  $\delta$  phase formation is mainly controlled by the diffusion of Ni atoms. With the increase of heating rate, the size of  $\delta$  grain decreased, the  $\delta/\gamma$  planar interface became unstable, and a certain secondary branch appeared. Most of  $\delta$  phase grew in the non-faceted style, and the others in the faceted style at first. The edges of some faceted  $\delta$  phase were passivated to non-faceted style during phase transformation. The mechanism of the growth interface instability for  $\delta$  phase was discussed by using a planar interface theory. The transformation reason for growth style of  $\delta$  phase was analyzed by using the crystal dynamics theory.

**KEY WORDS** stainless steel, confocal laser scanning microscopy,  $\delta$ -ferrite, *in situ* observation

高温铁素体 ( $\delta$ ) 作为 AISI 304 不锈钢奥氏体 ( $\gamma$ )、液相 (L) 之间的中间相, 在加热到 1300 °C 以上涉及  $\gamma \rightarrow \delta$ ,  $\gamma \rightarrow \delta + L$  与  $\delta \rightarrow L$  相变<sup>[1]</sup>, 其形态、体积分数、分布直接影响到随后冷却过程中  $\delta \rightarrow \gamma$  固态相变, 并且最终决定了

AISI 304 不锈钢的室温组织. 受测试手段所限, 以往对  $\delta$  相的形态及其相变行为一直缺少直观认识. 共焦激光扫描显微镜 (CLSM) 的研制为原位研究材料高温相变与组织演化开辟了新途径. Yin 等<sup>[2]</sup> 利用 CLSM 观察低碳钢中  $\gamma/\delta$  相界稳定性, 发现  $\delta \rightarrow \gamma$  相变过程中非连续  $\gamma/\delta$  相界面容易失稳; Schmidt 等<sup>[3]</sup> 和 Phelan 等<sup>[4,5]</sup> 利用 CLSM 原位观察了低碳钢中  $\delta \rightarrow \gamma$  相变过程, 揭示了  $\delta$  相的自修复亚结构. 然而, 对于 AISI 304 不锈钢中  $\delta$  相的形态及其相变行为却缺少深入研究. 本工作通过 CLSM

\* 上海宝钢集团重点研究资助项目 BG010101

收到初稿日期: 2005-11-03, 收到修改稿日期: 2006-03-03

作者简介: 梁高飞, 男, 1979 年生, 博士

原位观察 AISI 304 不锈钢加热过程中的组织演化, 直观揭示  $\delta$  相的形核与生长特征.

## 1 实验方法

AISI 304 不锈钢试样的化学成分 (质量分数, %) 为: C 0.06, Cr 17.08, Ni 8.36, Si 0.63, Mn 0.70, P 0.024, S 0.012, Fe 余量. 高氯酸溶液电解抛光成直径为 5 mm, 高为 3 mm 的圆柱形试样, 置入丙酮中超声波清洗 1 min, 烘干后放入 CLSM 金相加热炉内, 炉内通氩气流加热: AISI 304-1 与 AISI 304-3, 15 min 内由室温升至 1500 °C; AISI 304-2 与 AISI 304-4, 10 min 内由室温升至 1500 °C. 利用显微成像系统, 原位观察试样在加热过程中显微组织的变化, 同时导入微机视频文件中.

CLSM 主要由金相加热炉、显微观察成像系统、气流系统、冷却系统、工作台、温控系统、微机系统等部分组成. 金相加热炉采用红外灯管聚焦加热, 炉身为椭圆形镜面密封结构. CLSM 系统示意图如图 1 所示. 加热区间为直径 10 mm×10 mm; 加热温度范围为 50—1600 °C; 最大加热速率为 300 °C/s; 保温时温度起伏在  $\pm 1$  °C 之间, 由温控系统控制并实时监控. 显微成像系统的 Lasertec 共焦激光扫描显微镜采用 He-Ne 激光源, 提供高分辨率的实时图像, 可以原位观察试样自由面组织, 采用声光偏转系统, 将样品的热破坏降至最低, 同时高速率扫描获得高质量图像, 并通过微机系统记录在视频文件中.

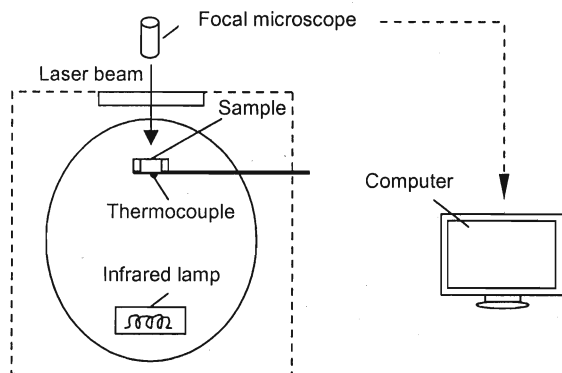


图 1 CLSM 系统示意图

Fig.1 Diagrammatic sketch of the CLSM system

## 2 实验结果与分析

### 2.1 $\delta$ 相的高温相变

图 2 为 AISI 304-1 不锈钢加热过程中 (100 °C/min) 的组织演化. 由图 2a 可见, 在 1313.2 °C 时  $\delta$  相在  $\gamma$  晶界处析出, 而在晶粒内部未见有  $\delta$  相析出, 表明  $\delta$  相在  $\gamma$  晶界处优先形核, 相变机制为:  $\gamma \rightarrow \delta$ . 随着温度升高,  $\delta$  相逐渐向  $\gamma$  晶粒内部生长, 同时  $\gamma$  晶内也出现  $\delta$  相 (图 2b). 1425.7 °C 时,  $\delta_1$  和  $\delta_2$  靠近, 两者之间出现“凸出”的界面  $\delta/\delta$ , 表明  $\delta_1$  和  $\delta_2$  属于两个  $\delta$  晶

粒, (图 2c). 当温度升至 1453.0 °C 后, L 相开始出现, 而  $\delta$  相体积分数比 1425.7 °C 时有较大提高 (图 2d), 表明相变机制为:  $\gamma \rightarrow \delta + L$ , 组织中同时存在  $\gamma/\delta$ ,  $\delta/L$ ,  $\gamma/L$  和  $\delta/\delta$  等界面. 1460.1 °C 时,  $\gamma$  相消失, 组织全部由  $\delta$  和 L 两相组成; 另外,  $\delta/\delta$  界面逐渐“下降”, 向 L 相转变:  $\delta \rightarrow L$ , L 相优先在  $\delta/\delta$  界面形成 (图 2e). 随着温度进一步提高,  $\delta$  相不断被 L 相“蚕食”, 如图 2f 所示.

McDonald 等<sup>[6]</sup>认为, Fe-Cr-Ni 合金中  $\delta$  相的形成主要受 Ni 原子扩散控制, 即 Ni 原子的影响高于 Cr 原子. 对于 AISI 304 不锈钢, 与 Cr 和 Ni 原子相同, Si, Mn, P 和 S 均属于置换原子, 但其含量远低于 Ni, 因此与 Ni 原子相比, Si, Mn, P 和 S 原子对  $\delta$  形成的影响可以忽略. 另外, C 原子为间隙原子<sup>[7]</sup>, 其扩散速率远高于置换原子 Ni 的扩散. 因此, AISI 304 不锈钢中  $\delta$  相形成主要由大量的 Ni 原子扩散控制.

不锈钢升温过程中,  $\gamma$  晶界作为扩散的短路通道, 使 Ni 原子在晶界上的扩散较晶内容易得多;  $\delta$  相贫 Ni, 而  $\gamma$  相富 Ni<sup>[1]</sup>, 因此, 与  $\gamma$  晶粒比较,  $\delta$  相优先在 Ni 相对贫乏的  $\gamma$  晶界处形成. CLSM 观察发现, 对于 AISI 304-1 不锈钢, 在 1300—1400 °C 之间, 大部分  $\gamma$  晶界处出现  $\delta$  相, 而  $\delta$  相大量在  $\gamma$  晶粒内部出现 (“爆炸”形成) 需在 1410 °C 以上.

$\gamma \rightarrow \delta$  相变使  $\delta$  相周围成为富 Ni、贫 Cr 的区域, 当 Ni 含量超过该温度下  $\gamma$  相的固溶度时, 形成 L 相, 组织中出现  $\gamma/\delta$ ,  $\gamma/L$  和  $\delta/L$  等多个界面, Ni 原子不断由  $\gamma/\delta$  界面向  $\gamma/L$  界面扩散, 导致  $\delta$  和 L 两相持续向  $\gamma$  相中推进, 如图 2d 所示. 随着温度的进一步提高,  $\delta$  相中的 Ni 原子振动强度增大, 当强度大于  $\delta$  相对 Ni 原子的约束后, Ni 原子由  $\delta$  相向 L 相上坡扩散,  $\delta$  相向 L 相转变.

图 3 给出了 AISI 304-2 不锈钢在升温过程中的组织 (升温速率为 150 °C/min). 可见, 在 1417.7 °C 时  $\gamma$  晶界处已全部转变为  $\delta$  相, 而  $\gamma$  晶粒内部未见有明显的  $\delta$  相析出, 如图 3a 所示, 这与 AISI 304-1 不锈钢的规律相同. 温度升至 1456.2 °C 后 (图 3b),  $\gamma$  晶粒内出现大量棒状/椭圆状的  $\delta$  相, 并且  $\delta$  相之间存在明显的界面, 表明这些  $\delta$  相属于不同的  $\delta$  晶粒.  $\delta$  晶粒尺寸远小于同温度下 AISI 304-1 中的  $\delta$  晶粒 (图 2), 由此可知, AISI 304-2 中  $\delta$  相形核率远高于 AISI 304-1 中的  $\delta$  相, 其结果导致  $\delta$  晶粒细化.

与冷却速率越大、形核率越高类似, AISI 304 不锈钢加热速率愈大, 过热度愈大,  $\delta$  相的形核功降低, 从而显著提高  $\delta$  相的形核率, 故  $\delta$  晶粒随着升温速率增大而细化. 由于  $\gamma$  晶内形核较晶界处困难, 即  $\delta$  相在  $\gamma$  晶内的形核功较大, 从而需要更大的过热度作为相变驱动力, 因此  $\delta$  相优先在  $\gamma$  晶界处形成, 见图 2a 与图 3a.

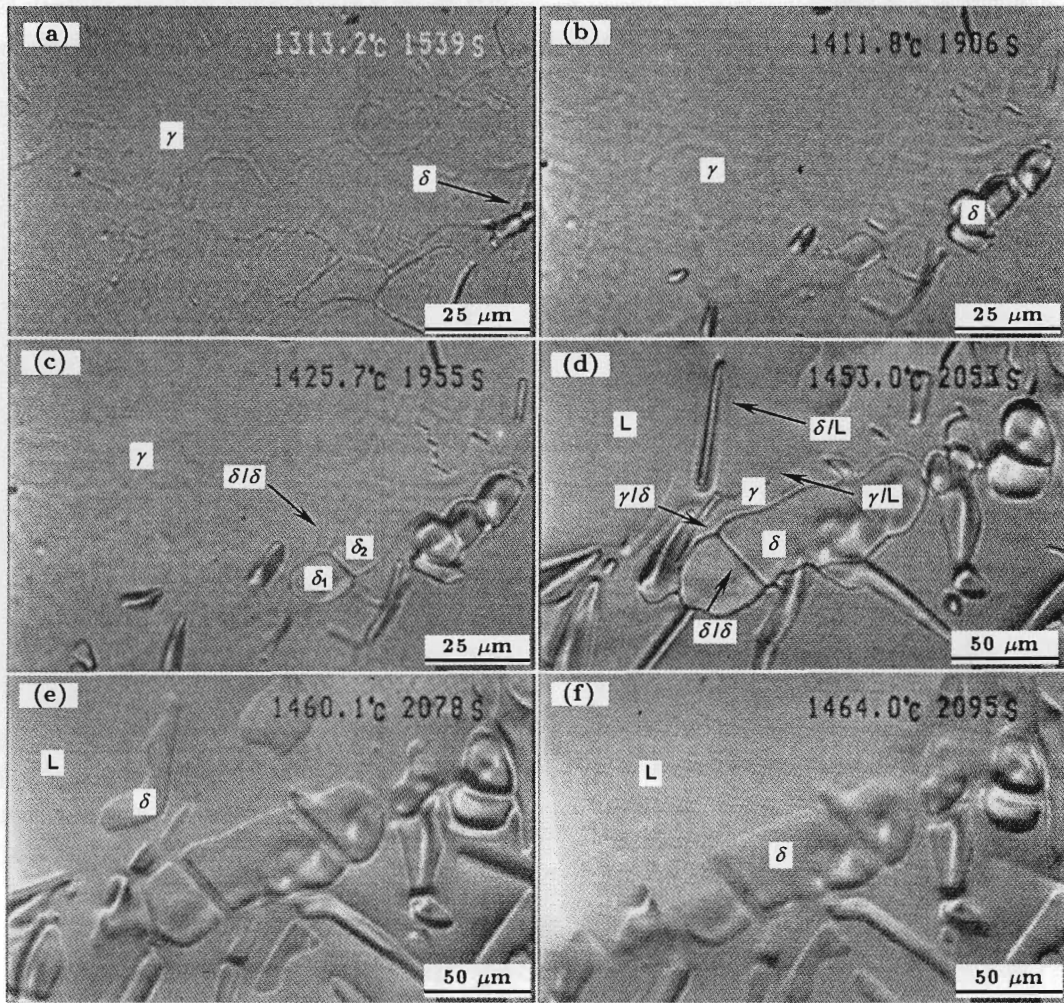


图 2 AISI 304-1 不锈钢加热过程中  $\delta$  相析出行为的原位观察

**Fig.2** *In situ* observation of the precipitating behavior of  $\delta$  phase in stainless steel AISI 304-1 during heating with a rate of 100 °C/min

(a) 1313.2 °C,  $\delta$  phase appeared firstly at  $\gamma$  grain boundary (b) 1411.8 °C,  $\delta$  phase appeared within  $\gamma$  grain (c) 1425.7 °C,  $\delta/\delta$  boundary appeared with the growth of  $\delta$  phase (d) 1453.0 °C, L phase appeared (e) 1460.1 °C,  $\delta/\delta$  boundary transferred to L phase (f) 1464.0 °C,  $\delta$  to L phase transformation

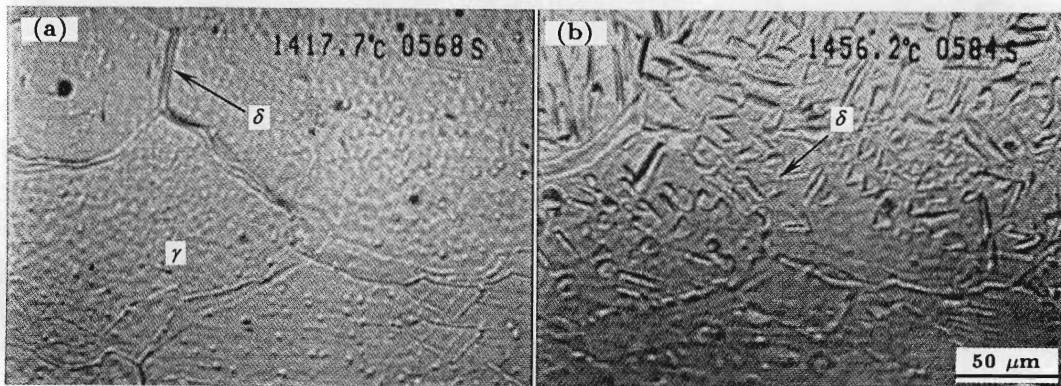


图 3 AISI 304-2 不锈钢加热过程中  $\delta$  相析出的原位观察

**Fig.3** *In situ* observation of precipitation for  $\delta$  in stainless steel AISI 304-2 during heating with a rate of 150 °C/min

(a) 1417.7 °C,  $\delta$  phase appeared firstly at  $\gamma$  grain boundary  
(b) 1456.2 °C,  $\delta$  phase precipitated eruptively within the  $\gamma$  grains

## 2.2 高温 $\delta$ 相的生长方式与特征

由图 2, 3 可见, 析出的  $\delta$  相以小晶面为主, 可见少量的小晶面  $\delta$  晶体; 并且, 随着  $\gamma \rightarrow \delta + L$  反应的进行, 当  $\delta$  晶逐渐靠近时, 小晶面  $\delta$  晶边缘开始钝化, 有转变为非小晶面的趋势. AISI 304-3 不锈钢加热时  $\gamma \rightarrow \delta + L$  相变清晰地反应了  $\delta$  相由小平面向非小平面的转变过程, 如图 4 所示. 可见, 在 1422.3 °C 时, 组织中出现小平面  $\delta$  相, 如图 4a 箭头所指. 随着温度的升高, 小平面  $\delta_1$  向上快速生长, 在 1422.3—1457.6 °C 区间内平均速率为 1.1  $\mu\text{m/s}$ , 而左右粗化的平均速率小于 0.3  $\mu\text{m/s}$ , 如图 4b, c 所示; 当  $\delta_1$  逐渐靠近  $\delta_2$  时, 向上生长与左右扩展的速率逐渐一致,  $\delta_1$  边缘钝化, 转变为非小平面结构, 如图 4d 所示. 同时,  $\delta_2$  快速生长, 组织中出现了  $\delta$  孪晶.

图 5 显示加热时  $\gamma \rightarrow \delta + L$  相变过程.  $\delta_1$  相析出时为小平面的结构 (图 5a 箭头处), 随后生长界面钝化, 尖端处出现二次枝晶 (图 5b). 在二次枝晶粗化的同时, 一次枝晶尖端处向前快速生长, 在靠近  $\delta_2$  时形成新的二次枝晶 (图 5c). 之后,  $\delta_1$  一次枝晶推进速度降低, 枝晶粗化, 呈现非小平面生长结构 (图 5d). 与图 4 相比, 加热速率升至 150 °C/min 后,  $\delta$  相界面失稳, 部分位置出现二次枝晶. 因此, 提高加热速率促使  $\delta$  相生长界面失稳.

两相界面的稳定性取决于该界面上的干扰是否形成

正反馈. 当界面前进方向上的相变驱动力一定时, 平界面失稳存在一临界扰动  $\lambda_c$ . 当实际扰动波长高于  $\lambda_c$  时, 扰动将加速发展而使平界面失稳; 反之, 若低于  $\lambda_c$ , 则扰动将消失而保持稳定的平界面. 对于体扩散体系, 定义为 [2]

$$\lambda_c \propto \left( \frac{\sigma_{\text{IB}}}{G_S} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中,  $\sigma_{\text{IB}}$  为相界面自由能,  $G_S$  为溶质原子聚集程度. 随着  $\sigma_{\text{IB}}$  增大,  $G_S$  减小,  $\lambda_c$  增大, 平界面保持稳定. 实际  $\gamma \rightarrow \delta + L$  相变为非平衡过程, 由图 4 可知, Ni 原子来不及向  $\gamma$  相中充分扩散直至均匀分布, 从而在  $\gamma/\delta$  界面处偏析. 随着加热速率增大, 偏析程度加大, 即  $G_S$  增大, 则  $\lambda_c$  减小. 从而促使  $\gamma/\delta$  界面失稳, 在一些位置出现二次  $\delta$  枝晶, 如图 5b—d 所示.

从结晶动力学上分析,  $\delta$  相具有 bcc 结构, 应以非小平面生长, 而不显示特定的择优取向. 不过, 由于  $\gamma$  相中存在温度起伏和浓度起伏, 有可能使  $\delta$  相在一定情况下沿某特定方向上生长具有热力学优势, 从而形成小平面  $\delta$  相. 对于小平面结构 [8], 单个原子与晶面的结合力较弱, 其生长只有依靠在  $\delta$  晶面上出现台阶, 然后随着 Ni 原子由  $\delta$  向  $\gamma$  的不断扩散,  $\delta$  依靠其台阶向其侧面 (与界面平行的方向) 扩展而进行生长, 孪晶面为  $\delta/\gamma$  界面是出现台阶的主要形式, 如图 4b—d 所示. 小平面  $\delta$  以孪晶方

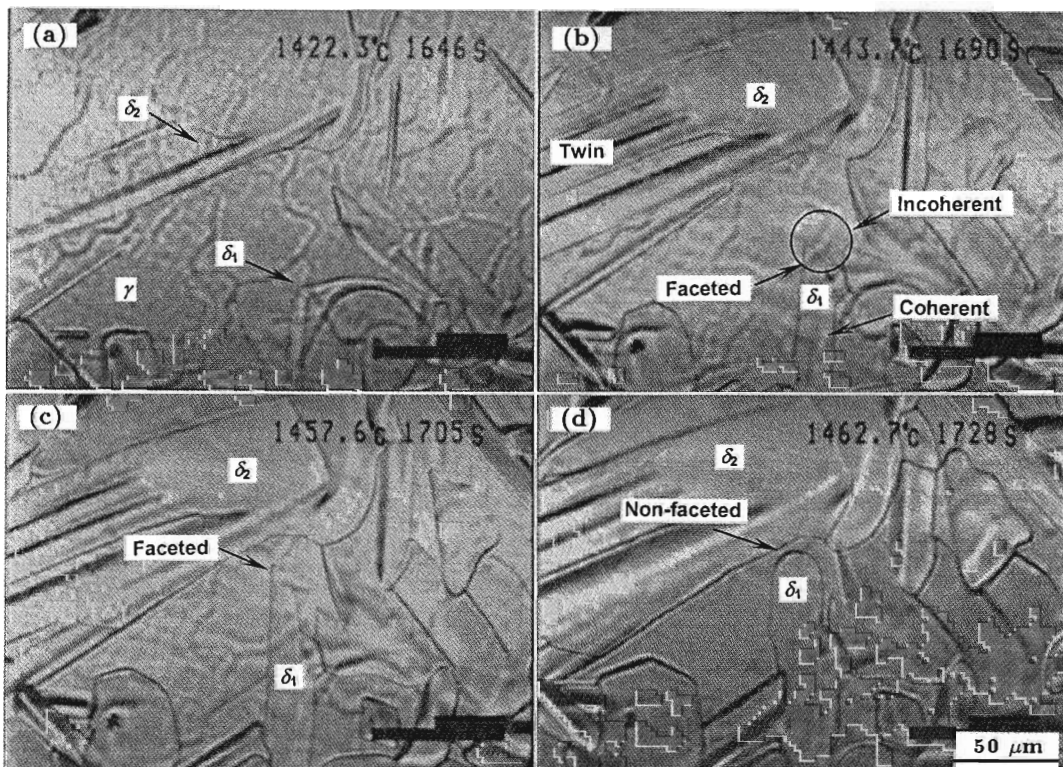


图 4 AISI 304-3 不锈钢加热过程中  $\delta$  相生长方式转变的原位观察

Fig.4 *In situ* observation of the transition of growth style for  $\delta$  phase in the stainless steel AISI 304-3 during heating with a rate of 100 °C/min

- (a) 1422.3 °C, faceted  $\delta$  phase appeared (b) 1443.7 °C,  $\delta_1$  grew fast upwards  
(c) 1457.6 °C,  $\delta_1$  neared to  $\delta_2$  (d) 1462.7 °C, faceted  $\delta_1$  transferred to non-faceted style



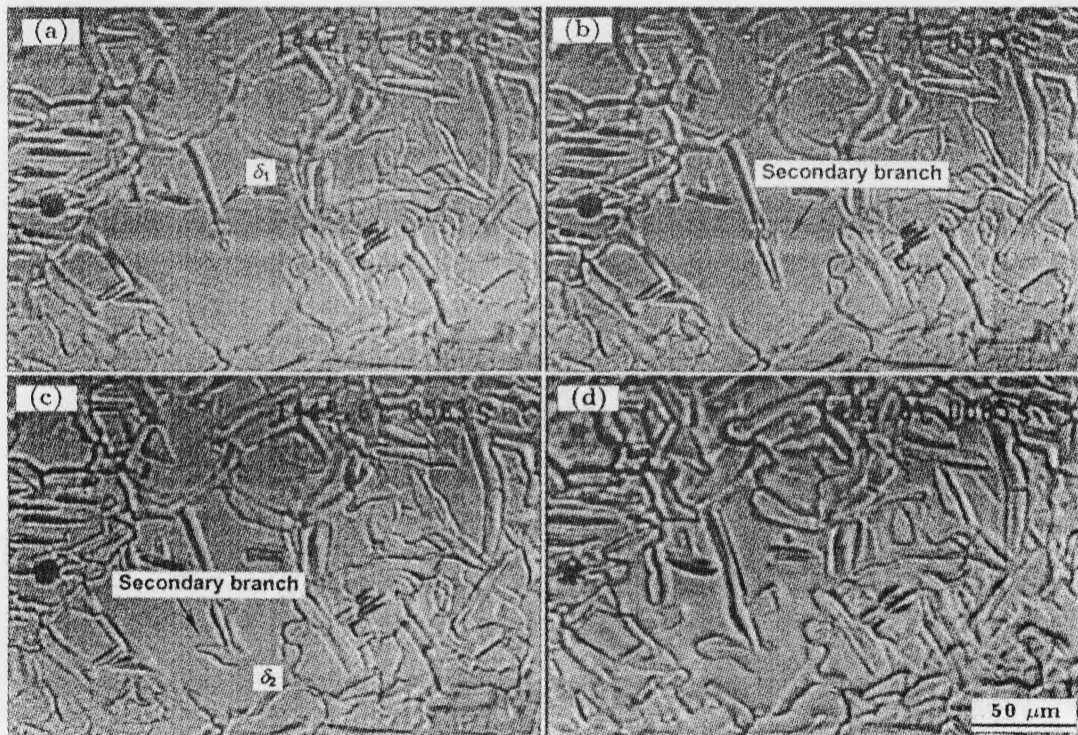


图 5 AISI 304-4 不锈钢加热过程中  $\delta$  相生长界面失稳的原位观察

Fig.5 *In situ* observation of the instability of the growth interface for  $\delta$  phase in stainless steel AISI 304-4 during heating with a rate of 150 °C /min

(a) 1447.5 °C, faceted  $\delta_1$  precipitated (b) 1447.5 °C, secondary branch of  $\delta_1$  appeared (c) 1449.6 °C, other secondary branch of  $\delta_1$  formed and neared to  $\delta_2$  (d) 1455.6 °C, coarse branch of  $\delta_1$  appeared

式侧面生长, 则孪晶面与  $\delta$  晶面交叉处形成凹角沟槽, 从  $\gamma$  相中扩散而来的原子在沟槽根部附着. 若随着  $\delta$  的生长,  $\delta$  相互靠近, 溶质场产生交叠, 即  $\gamma$  相不能提供充足的原子附着于  $\delta$  沟槽中,  $\delta$  不能在与孪晶面平行的方向上继续进行, 而选择向其它方向延伸, 不显示特定的择优取向, 向非小平面转变.

### 3 结论

利用共焦激光扫描显微镜 (CLSM) 对 AISI 304 不锈钢加热过程中高温  $\delta$  相形核与生长的原位观察表明:

- (1) 1300—1400 °C 之间  $\delta$  相在  $\gamma$  晶界处优先形核, 而  $\delta$  相在  $\gamma$  晶粒内“爆炸”形成一般需在 1410 °C 以上.
- (2)  $\delta$  形成与生长主要受控于 Ni 原子的扩散.
- (3) 提高升温速率有利于  $\delta$  晶粒细化, 促使  $\delta$  相生长平界面失稳并出现二次枝晶.
- (4)  $\delta$  相析出时以非小平面为主, 另可见少量的小平

面  $\delta$  晶体; 随着相变进行, 小平面对  $\delta$  相呈现出边缘钝化、向非小平面转变的趋势.

### 参考文献

- [1] Allan G K. *Iron Steel Making*, 1995; 22: 465
- [2] Yin H, Emi T, Shibata H. *Acta Mater*, 1999; 47: 1523
- [3] Dippenaar R, Phelan D. *Metall Mater Trans*, 2003; 34B: 495
- [4] Phelan D, Dippenaar R. *ISIJ Int*, 2004; 44: 414
- [5] Phelan D, Dippenaar R. *Metall Mater Trans*, 2004; 35A: 3701
- [6] McDonald N, Sridha S. *JOM*, 2004; 56: 182
- [7] Hu G X, Cai X. *Materials Science Foundation*. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 2000: 131 (胡广祥, 蔡 刚. 材料科学基础. 上海: 上海交通大学出版社, 2000: 131)
- [8] Hu H Q. *Metal Solidification*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1985: 93 (胡汉起. 金属凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1985: 93)