

Effect of Cu Content on Microstructure and Properties of 316 Austenitic Stainless Steel

Zikai Wu¹, Mingchu Huang², Gang Yu³, Fenghua Luo^{1*}

¹State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha Hunan

²School of Materials, Central South University, Changsha Hunan

³Wuhan Marine Electric Propulsion Research Institute, Wuhan Hubei

Email: 1151207790@qq.com, *Fenghualuo@csu.edu.cn

Received: Mar. 21st, 2019; accepted: Apr. 8th, 2019; published: Apr. 15th, 2019

Abstract

316 stainless steel with different Cu content was prepared by induction melting. The microstructure and mechanical properties of 316 stainless steel were studied by means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy and mechanical testing machine. Results indicate that as the copper content increases, the strength of the alloy first rises and then decreases, and the plasticity also shows the same trend. The results show that when the copper content is 0.3%, the overall performance is optimal, and the hardness, tensile strength, yield strength and elongation are 252 HV, 612 MPa, 332 Mpa and 41%, respectively. It was found by TEM observation that as the Cu content increased, Cu gradually enriched at the grain boundary.

Keywords

Cu Content, Smelting, Mechanical Properties, Grain Boundary

Cu含量对316奥氏体不锈钢组织与性能的影响

吴子恺¹, 黄明初², 余 罡³, 罗丰华^{1*}

¹中南大学粉末冶金国家重点实验室, 湖南 长沙

²中南大学材料学院, 湖南 长沙

³武汉船用电力推进装置研究所, 湖北 武汉

Email: 1151207790@qq.com, *Fenghualuo@csu.edu.cn

*通讯作者。

收稿日期：2019年3月21日；录用日期：2019年4月8日；发布日期：2019年4月15日

摘要

通过感应熔炼制备出了Cu元素含量不同的316不锈钢，通过扫描电镜(SEM)、透射电镜以及力学试验机等手段，研究了316不锈钢的显微组织以及力学性能。结果表明：随着铜含量的增加，合金强度先上升后下降，塑性也表现出相同的趋势。研究结果表明当铜含量为0.3%的时候，其综合性能达到最佳，硬度、抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为252 HV、612 MPa、332 Mpa以及41%。通过TEM观察发现，随着Cu含量的不断增加，Cu逐渐富集在晶界处。

关键词

Cu含量，熔炼，力学性能，晶界

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

为了减少 CO₂ 等温室气体的排放，我国工信部已经启动研究传统燃油车的推出时间表，并提出了双积分制度来迫使车企生产出新能源汽车。质子交换膜(PEM)燃料电池由于其高功率密度，紧凑的尺寸和快速启动而作为电动汽车的潜在动力源引起了人们的广泛的兴趣[1]。

双极板(BPP)是 PEM 燃料电池的主要组成部分之一，占燃料电池组总重量的 4%和 45%。目前正在考虑三种常见类型的双极板材料：石墨，聚合物-碳复合材料和薄金属板[2]。传统的双极板由石墨制成，但是高成本，易脆性，厚度不易降低和高总重量对它们在大规模生产中的使用提出了挑战。与石墨双极板相比，压缩或注塑聚合物-碳复合材料双极板制造成本更低且制造周期更短[3]。然而，与石墨 BPP 相比，它们具有较低的电导率，并且该双极板的工作温度区间有限。一种替代方案是薄的金属双极板[4] [5]，其具有优异的导电性，重量轻，高强度和降低的制造成本以及优异的机械性能。其中 316 不锈钢是其中的最佳选择[6] [7]。

在目前的工作中，通过感应熔炼制备出了合金成分不同的 316 奥氏体不锈钢，并详细研究了 Cu 元素含量不同对于 316 不锈钢(316SS)力学性能以及腐蚀性能的影响，阐明了合金成分和碳化物对合金力学性能以及腐蚀性能的影响机制。

2. 实验材料及方法

本实验以 316L 粉作为基础，探究 Cu 元素添加对合金性能的影响。

首先将高碳铬铁、316L 粉以及 Cu 粉作为主要原料，混合均匀后，经压制成型后采用真空中频感应熔炼炉进行熔炼，加入少量钛块进行脱氧，所加 Cu 粉含量占总质量的 0.1%~0.5%。316 不锈钢化学成分如表 1 所示。

其中 316L 粉由 Sandvik Osprey 公司提供，高碳铬铁由汇广金属有限公司提供，Cu 粉由河北江钻焊接材料有限公司提供。

Table 1. Chemical composition of the sample (wt%)**表 1.** 试样的化学组成成分(wt%)

试样编号	Mo	Mn	Ni	Cr	Si	C	Cu	Fe
1	2.27	1.13	10.6	16.5	0.63	0.07	0.1	余量
2	2.27	1.13	10.6	16.5	0.63	0.07	0.2	余量
3	2.27	1.13	10.6	16.5	0.63	0.07	0.3	余量
4	2.27	1.13	10.6	16.5	0.63	0.07	0.4	余量
5	2.27	1.13	10.6	16.5	0.63	0.07	0.5	余量

2.1. 电化学测试

电化学测试在辰华 CHI660E 电化学测试系统上进行。测试采用三电极体系：熔炼后 316 不锈钢奥氏体为工作电极，辅助电极为铂片电极，参比电极为饱和氯化银电极。电解液为模拟质子交换膜燃料电池的工作环境即 $0.5 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 + 10^{-6} \text{ mol/L HF}$ ，工作温度为 80°C 的溶液。测试前在开路电位(OCP)模式下运行约 1 h，以开路电位在 10 s 内变化小于 1 mV 为开路电位。随后测动电位极化曲线(PD)和电化学阻抗谱(EIS)。测试动电位极化曲线测试时，扫描速率为 10 mV/L ，扫描范围是 $-1 \text{ V} \sim 1 \text{ V}$ 。

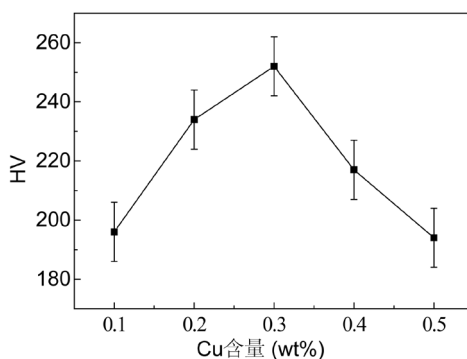
2.2. 力学性能测试及显微结构

拉伸试验在 CTM4000 型 SUNS 万能试验机上进行，拉伸速率为 5 mm/min ，每个样品进行 3 次拉伸测试，取其平均值。使用 HMG-V 型显微硬度计测量硬度，加载载荷为 HV 0.1 N，每个试样选取 5 个点，结果取其平均值。通过 Tescan Vega3 LM 型扫描电镜观察断面形貌，确定合金钢的断裂机制。通过电解双喷制备透射电镜样品。利用 TECNAI G20 透射电镜(TEM)对不锈钢的基体进行选区电子衍射(SAED)分析。

3. 实验结果及分析

3.1. Cu 元素对 316 不锈钢组织与性能的影响

图 1 为 Cu 元素含量与 316 奥氏体不锈钢硬度之间的关系。由图 1 可知，随着 Cu 含量的增加，316 不锈钢的硬度逐渐出现上升，并在 Cu 元素含量达到 0.3% 的时候达到了最高值。这是由于当铜含量较低，铜元素主要起着固溶作用，引起晶格畸变，且富铜相是一种有效的强化析出相，随着铜含量的不断增加，富铜相所产生的钉扎作用越强，导致不锈钢硬度出现上升。但当铜含量进一步上升时，由于 Cu 元素提高层错能的增加量比较大，这样会导致局部位错逐渐转变成全位错，从而使硬度下降。

**Figure 1.** Effect of Cu content on the hardness of stainless steel**图 1.** Cu 含量对不锈钢硬度的影响

3.2. Cu 对不锈钢力学性能的影响

随着不锈钢中 Cu 含量的增加, 抗拉强度(TS)从 581 MPa (0.1 Cu)逐渐提高到 637 MPa (0.2 Cu), 随后逐渐降低到 546 MPa (0.5 Cu), 屈服强度(YTS)先从 284 MPa (0.1 Cu)逐渐升高到 332 Mpa (0.3 Cu)随后开始逐渐降低到 220 MPa (0.5 Cu)。由图 2 可知随着 Cu 含量的增加, 不锈钢的屈强比先减小后增加, 且均在实验误差范围之内, 对不锈钢的塑性无明显影响。这主要是 Cu 作为置换原子起着固溶作用, 因此当铜元素在一开始增加时, Cu 含量增加时, 晶格发生畸变导致样品的强度逐渐上升。但当不锈钢铜含量升高到 0.3%时, 不锈钢强度开始逐渐出现下降, 这是由于随着铜元素含量的逐渐增加, 但是当 Cu 含量进一步上升时, 根据层错能公式, 由于不锈钢中 Cu 的加入将会增加其层错能, 层错能的增加将会使不全位错之间的宽度减小, 导致不全位错容易形成全位错。因此, 由于层错能的增加使得全位错的形成将会阻止不全位错沿一个滑移面的累积, 更容易与其他滑移面形成交滑移。很显然, 此过程将降低不锈钢的强度。

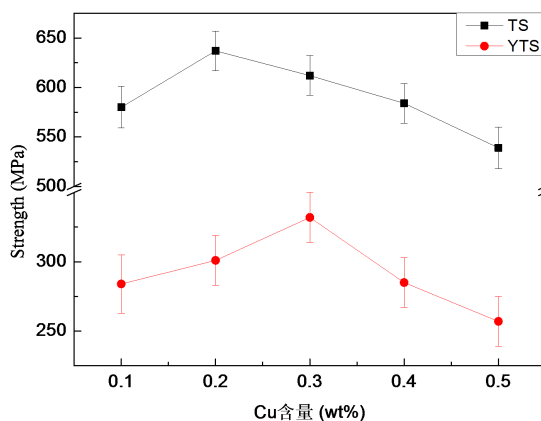


Figure 2. Effect of Cu content on the strength of 316 stainless steel

图 2. Cu 含量对 316 不锈钢强度的影响

如图 3 所示, 不锈钢 316 不锈钢的伸长率与钢的强度具有相同的趋势, 当铜含量从 0.1 wt%增加到 0.2 wt%时, 基体的塑性逐渐升高, 但当 Cu 含量继续升高时, 塑性逐渐下降。这主要是由于 Cu 元素是奥氏体的温度元素, 当 Cu 含量增多时, 奥氏体化程度慢慢升高, 这样能够使 316 不锈钢的塑形提高。但当 Cu 含量继续升高时, 虽然奥氏体化程度得到提高, 但由于富铜相的沉淀强化作用提高, 导致塑形出现了下降。

如图 4 所示为铜含量为 0.3 wt%时的 316 不锈钢透射图片, 从图 4(b)中可以发现比较多的板条群, 这是由大量近于平行且长度相等的呈束状分布的位错组成, 这些位错分布均匀。厚度约为 100 nm。这个很可能是位错马氏体, 即板条马氏体。且从图 4(a)中可以看出含铜颗粒在基体弥散分布, 并在板条马氏体周围大量析出。可以看出铜并没有在奥氏体周围富集。可以看出由于富铜相的析出导致 316 不锈钢的强度提高。

3.3. Cu 元素含量对 316 不锈钢电化学性能的影响

图 5 为不同 Cu 含量的 316 奥氏体不锈钢在模拟质子交换膜燃料电池所得到的动电位极化曲线, 从图 2 可以看出, 这 5 种不锈钢均出现了明显的钝化现象, 这表面这铜含量的不同不会影响钝化膜的形成, 这保证了不锈钢良好的耐腐蚀性能。不同铜含量的不锈钢均会在某一区域的电流会发生波动, 表明不锈

钢表面钝化膜正处于破裂和修复阶段，是由亚稳态点蚀引起，并非是不锈钢表面稳态的点蚀发生。通过不锈钢 *tafel* 曲线可以看出，随着 Cu 含量的不断增加，不锈钢的耐腐蚀能力不断提高，从 Cu 含量为 0.1 wt% 时候的 5×10^{-5} ，逐渐提高到 $1.2 \times 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，随后逐渐开始下降。这是由于在不锈钢表面存在着铜元素的富集，不锈钢耐硫酸腐蚀主要是由于 Cu^{2+} 在其表面还原再沉积和金属 Cu 和 Cu 的氧化物共同提供一层保护性薄膜，以及膜中镍钼氧化物、钼的氢氧化物、钼铬酸根离子和铬的氧化物存在。

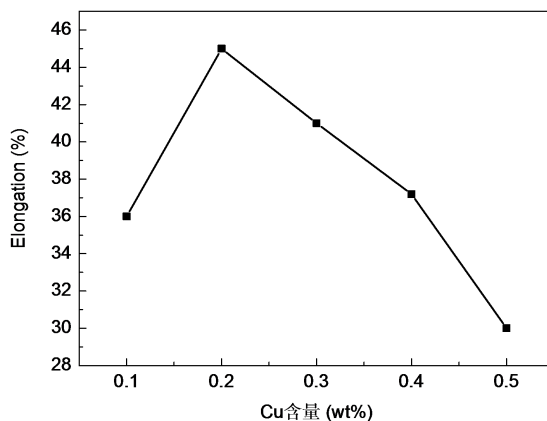


Figure 3. Effect of Cu content on elongation of stainless steel
图 3. Cu 含量对于不锈钢伸长率的影响

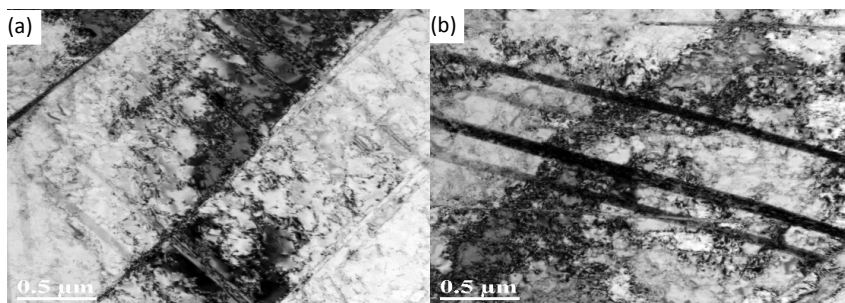


Figure 4. The TEM picture of 316 stainless steel
图 4. 316 不锈钢透射电镜图片

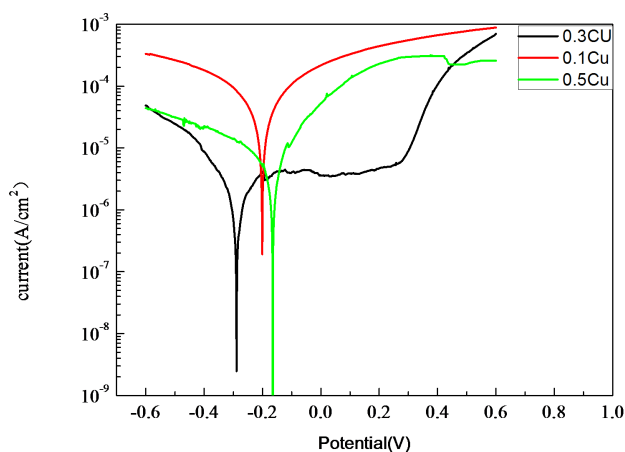


Figure 5. Tafel curve of different copper content
图 5. 不同铜含量的 *tafel* 曲线图

3.4. Cu 元素对 316 不锈钢断口形貌的影响

图 6 为掺杂 Cu 元素之后 316 奥氏体不锈钢的拉伸 SEM 形貌。可以明显观察到每种奥氏体锈钢拉伸断口均分布着大小不同的显微孔洞，且形状各异，断口形貌为韧窝，表明 316 奥氏体不锈钢在拉伸过程中呈韧性断裂，断裂机制为微孔聚集型断裂。这是由于 316 不锈钢塑性非常好，导致在断裂的过程中所需要的能量较高，从而留下比较深的韧窝。从图中可以发现，0.4Cu 的韧窝比较深且大，这表明 0.4Cu 的塑性较好。

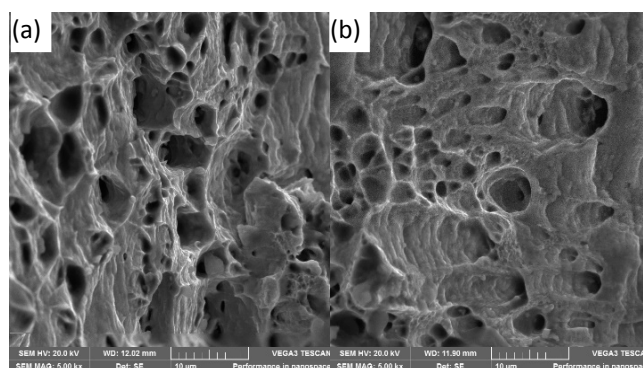


Figure 6. 316 stainless steel fracture morphology (a) 0.2Cu; (b) 0.4Cu

图 6. 316 不锈钢断口形貌(a) 0.2Cu; (b) 0.4Cu

4. 结论

1) 当铜含量达到 0.3 wt% 的时候，316 不锈钢的综合力学性能最佳，硬度、抗拉强度、屈服强度和伸长率分别为 252 HV、612 MPa、332 Mpa 以及 41%。

2) Cu 元素的加入对于 316 不锈钢的耐腐蚀能力有着比较大的提高。在 0.3 wt% 时能够达到 $12.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 。

参考文献

- [1] Mehta, V. and Cooper, J.S. (2003) Review and Analysis of PEM Fuel Cell Design and Manufacturing. *Journal of Power Sources*, **114**, 32-53. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00542-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00542-6)
- [2] Lee, W.G., Cho, K.H., Lee, S.B., Park, S.B. and Jang, H. (2009) Electrochemical Response of Zirconia-Coated 316L Stainless-Steel in a Simulated Proton Exchange Membrane Fuel Cell Environment. *Journal of Alloys and Compounds*, **474**, 268-272. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.06.093>
- [3] Ren, Y.J., Chen, J. and Zeng, C.L. (2010) Corrosion Protection of Type 304 Stainless Steel Bipolar Plates of Proton-Exchange Membrane Fuel Cells by Doped Polyaniline Coating. *Journal of Power Sources*, **195**, 1914-1919. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.10.003>
- [4] Cunningham, B.D., Huang, J. and Baird, D.G. (2007) Review of Materials and Processing Methods Used in the Production of Bipolar Plates for Fuel Cells. *International Materials Reviews*, **52**, 1-13. <https://doi.org/10.1179/174328006X102556>
- [5] Tawfik, H., Hung, Y. and Mahajan, D. (2007) Metal Bipolar Plates for PEM Fuel Cell—A Review. *Journal of Power Sources*, **163**, 755-767. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.088>
- [6] 任延杰, 张春荣, 刘光明, 等. 质子交换膜燃料电池金属双极板的腐蚀与表面防护研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2009, 21(4): 388-392.
- [7] 由宏新, 何广利, 丁信伟. 质子交换膜燃料电池金属双极板材料研究进展[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2009, 23(6): 375-379.