

Cu 对 304 奥氏体不锈钢应变诱发马氏体相变的影响

杨卓越¹ 王建¹ 苏杰¹ 熊建新²

(1 钢铁研究总院,北京 100081; 2 中国石油化工股份有限公司,北京 100029)

摘要 借助 X-射线衍射分析法研究了 0.45% ~ 1.44% Cu 对 (%) : 0.068 ~ 0.072C、18.72 ~ 19.06Cr、9.40 ~ 9.46Ni 的 304 不锈钢 -196 °C 低温拉伸应变诱发马氏体相变的影响。结果表明, Cu 对 304 不锈钢 -196 °C 应变诱发 ϵ 马氏体相变有明显的抑制作用; 当 Cu 含量增至 1.44% 时, 在经低温变形的钢中未检测到 ϵ 马氏体相变。随钢中 Cu 含量增加, -196 °C 应变诱发 α' 马氏体相变倾向降低, 致使应变累积到一定程度后, 流变应力低于低 Cu 钢。

关键词 304 奥氏体不锈钢 应变诱发 马氏体相变 流变应力

Effect of Cu on Strain-Induced Martensite Transformation in 304 Austenite Stainless Steel

Yang Zhuoyue¹, Wang Jian¹, Su Jie¹ and Xiong Jianxin²

(1 Central Iron and Steel Institute, Beijing 100081; 2 China Petroleum and Chemical Corp, Beijing 100029)

Abstract The effect of 0.45% ~ 1.44% Cu on low temperature tensile strain-induced martensite transformation in 304 stainless steel- 0.068 ~ 0.072C, 18.72 ~ 19.06Cr, 9.40 ~ 9.46Ni at -196 °C has been studied by X-ray diffraction analysis. Test results showed that the Cu had obvious depression action to strain-induced ϵ martensite transformation in 304 stainless steel at -196 °C, and with increasing Cu content in steel to 1.44% the ϵ martensite transformation was not detected in low temperature deformed steel. And with increasing Cu content in steel the trend of strain-induced α' martensite transformation at -196 °C decreased, led to flow stress lower than that in low Cu content steel after strain accumulated to definite value.

Material Index 304 Austenite Stainless Steel, Strain-Induced, Martensite Transformation, Flow Stress

亚稳奥氏体较低的层错能是发生应变诱发马氏体相变最直接的原因, 而合金元素 Ni、Cr、Mn 和 Mo 等均可增加层错能并降低应变诱发马氏体相变倾向^[1,2], 如 316 奥氏体不锈钢应变诱发马氏体相变倾向低于 304 不锈钢。最近 Choi^[3] 和 Gonzalez^[4] 分别在 304 不锈钢中添加 3.2% 和 1.6% 的 Cu, 得出 Cu 对 304 奥氏体不锈钢应变诱发马氏体相变及相关的力学行为有重要的影响。本文借助液氮温度拉伸试验, 研究了 0.45% ~ 1.44% Cu 对 304 奥氏体不锈钢低温拉伸应变诱发马氏体相变的影响。

1 试验过程

试验钢由 50 kg 真空感应炉冶炼, 化学成分见表 1。冶炼的坯料经锻造、热轧后, 再冷轧成 (2 × 110 × L) mm 板材。从板材上沿纵向切取标距为 10

mm × 40 mm 的板拉伸试样, 试样经过固溶处理 (1 050 °C 30 min 水冷) 后, 在液氮内 (-196 °C) 拉伸, 工程应变分别控制在 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25 和 0.30, 并记录各应变对应的载荷 (P), 用记录的载荷计算流变应力, 并根据下式计算相应的真应变 ϵ_{True} 和真应力 σ_{True} ^[5]:

$$\epsilon_{True} = \ln(1 + \epsilon_{Eng})$$

$$\sigma_{True} = \ln(1 + \sigma_{Eng})$$

式中: ϵ_{Eng} - 工程应变; σ_{Eng} - 工程应力。

试验用的拉伸试验机为 MTS-810, 夹头速度为 2 mm/min, 在上述拉伸试样标距中心切取 10 mm × 15 mm 矩形块状试样, 经手工磨掉 0.5 mm 后进行化学减薄 (减薄液为 HNO₃: HCl: H₂O = 1: 1: 1), 用作 X

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of test steels /%

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Cu
1#	0.069	0.58	1.62	0.008	0.006	19.06	9.42	0.007 7	<0.001
2#	0.068	0.58	1.58	0.006	0.006	18.72	9.40	0.003 9	0.45
3#	0.072	0.54	1.48	0.007	0.006	18.84	9.40	0.006 3	0.93
4#	0.068	0.53	1.40	0.006	0.005	18.80	9.46	0.008 4	1.44

射线衍射相分析。

用 PHILIPS X-射线衍射仪 (Co 靶、石墨单色器滤波) 进行相分析, 在 $35^{\circ} \sim 115^{\circ}$ 之间进行步进扫描, 步长 0.02° 。根据衍射仪采集的数据, 确定各衍射峰位, 并计算对应面间距和衍射峰积分强度等。根据 Amar^[6] 推荐的方法计算 γ 、 ε 和 α' 的相对体积分数, 其计算依据是每一相所有衍射峰的积分强度正比于被测样品内对应相的体积分数, 即

$$I_i^{hk\ell} = \frac{KR_i^{hk\ell} V_i}{2\mu} \quad (1)$$

式中: i - 分别代表 γ 、 ε 和 α' ; V_i - 第 i 相的体积分数; $R_i^{hk\ell}$ - 材料散射因子, 与第 i 相材料成分、晶体结构、 θ 角和 $\{hkl\}$ 面间距有关; 对于确定波长的 X 射线, $K/2\mu$ 为常数, 由 $V_{\gamma} + V_{\varepsilon} + V_{\alpha'} = 1$ 得到各相的体积分数:

$$V_i = \frac{1 \sum_{j=1}^n \frac{I_j^i}{R_j^i}}{1 \sum_{j=1}^n \frac{I_j^{\gamma}}{R_j^{\gamma}} + 1 \sum_{j=1}^n \frac{I_j^{\varepsilon}}{R_j^{\varepsilon}} + 1 \sum_{j=1}^n \frac{I_j^{\alpha'}}{R_j^{\alpha'}}} \quad (2)$$

上式中 n 为计算第 i 相体积分数时的衍射峰数, 其余与 (1) 式相同。

由于高温固溶处理不能完全消除板材轧制形成的择优取向, 因此计算 γ 、 α' 或 ε 各相体积分数时, γ 相考虑 $(111)_{\gamma}$ 、 $(200)_{\gamma}$ 、 $(220)_{\gamma}$ 和 $(113)_{\gamma}$, α' 相考虑

$(110)_{\alpha'}$ 、 $(200)_{\alpha'}$ 和 $(112)_{\alpha'}$, ε 考虑 $(100)_{\varepsilon}$ 、 $(101)_{\varepsilon}$ 和 $(102)_{\varepsilon}$ 以减少择优取向的影响^[7]; 另一方面, 试验钢的冶炼、锻造、轧制和热处理工艺完全相同, 试样具有相近的择优取向, 因此, 所计算的 γ 、 α' 或 ε 各相体积分数作为对比分析是有意义的。

2 试验结果与讨论

2.1 应变诱发马氏体相变行为

图 1 和图 2 为液氮温度拉伸试样的 X 射线衍射谱, 可以看出: 随应变的累积, 尽管 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 钢均发生应变诱发马氏体相变, 但 Cu 对相变产物和相变倾向均有明显的影响。对相变产物的影响主要为变形初始阶段 ε 马氏体相变的影响, 不含 Cu 的 1[#] 钢在应变较小的 3 个试样内检测到 ε 马氏体衍射峰 (真应变分别为 0.058、0.13、0.17), 2[#] 和 3[#] 钢均在应变较小的一个试样内检测到 ε 马氏体 (图 1b 和 c), 而且随 Cu 含量增加, ε 马氏体衍射峰越来越弱, 最高 Cu 含量的 4[#] 钢 (1.44% Cu) 未能检测到 ε 马氏体衍射 (图 1d)。为进行对比分析, 用 (2) 式计算了 ε 马氏体的相对含量, 计算结果见图 3a; 不含 Cu 的 1[#] 钢 3 个试样内的 ε 马氏体均高于 2[#] 和 3[#] 钢, 真应变累积到 0.13 后, ε 马氏体的相对含量超过 10%; 2[#] 钢 (0.45% Cu) 在一个试样内形成约 5% 的 ε 马氏体 (真应变 0.054); 3[#] 钢 (0.93% Cu) 一个试样

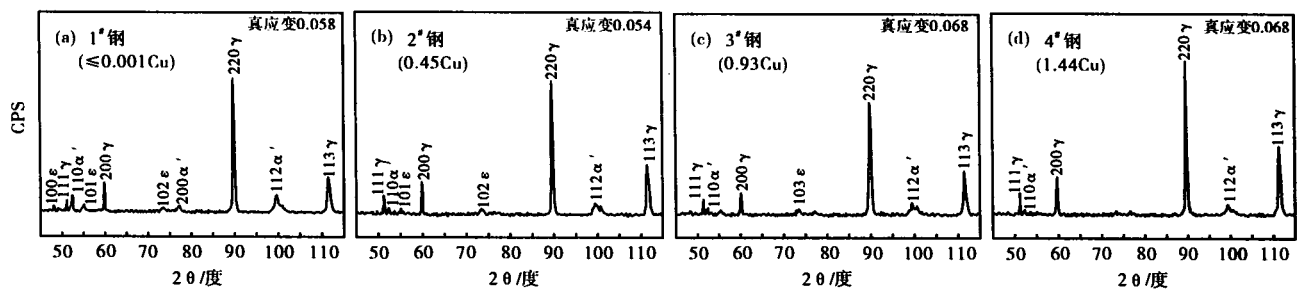


图 1 较小应变试样 X 射线衍射谱

Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of specimen with small strain

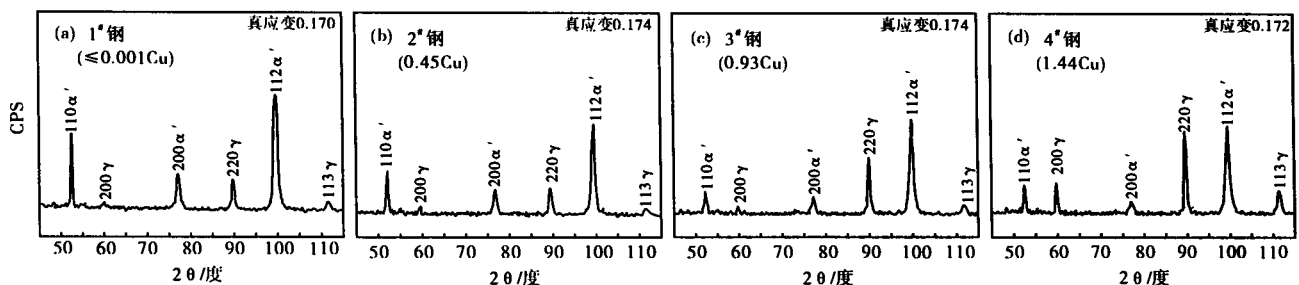


图 2 应变累积一定量后试样 X 射线衍射谱

Fig. 2 X-ray diffraction spectrum of specimen with strain accumulated to definite value

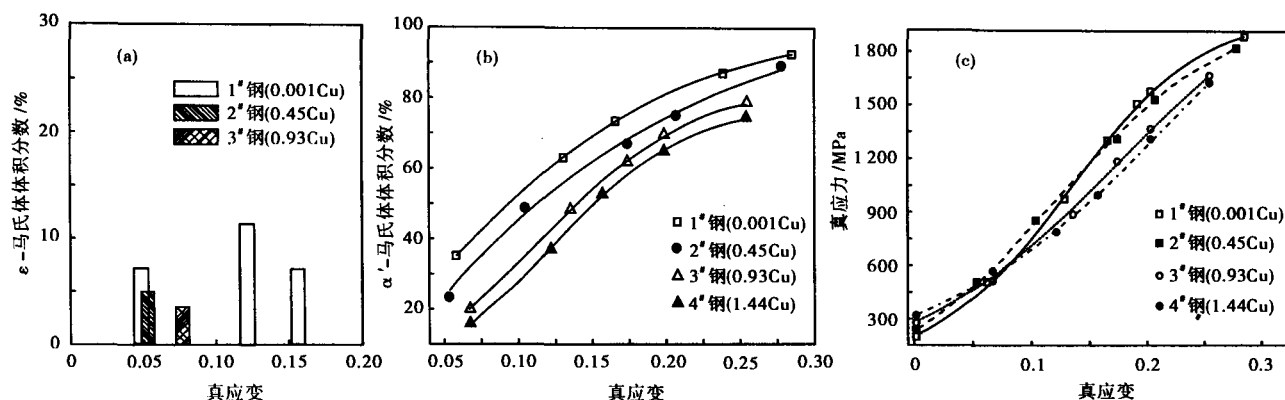


图 3 不同 Cu 含量 304 不锈钢的真应变对 (a) ε -和 (b) α' -马氏体含量的影响及 (c) 流变应力-应变曲线

Fig. 3 Effect of true strain on volume fraction of (a) ε - and (b) α' - martensite; (c) flow stress - strain curves, 304 stainless steels with different Cu content

内形成约 3.5% 的 ε 马氏体 (真应变 0.068), 这些结果证实 Cu 明显抑制应变诱发 ε 马氏体相变。

尽管 1[#]、2[#]、3[#] 和 4[#] 钢均形成 α' 马氏体, 但 Cu 明显影响应变诱发 α' 马氏体相变倾向, 从图 2 可见, 在应变累积程度相近的情况下, Cu 含量增加使 α' 马氏体衍射峰相对强度下降。用 (2) 式计算 α' 马氏体相对含量见图 3b, 由图可见, 要形成等量的 α' 马氏体 Cu 含量较高的钢, 需累积更高的应变。这些结果证实, Cu 降低 304 奥氏体不锈钢应变诱发 α' 马氏体相变倾向。

2.2 相变对流变应力的影响

从图 3c 可以看出, 随应变的累积, 流变应力表现出复杂的变化规律; 变形初始阶段不含 Cu 的 1[#] 钢流变应力最低, 但真应变累积到 0.07 ~ 0.08 之间, 流变应力超过 3[#] 和 4[#] 钢; 真应变累积约 0.15 后, 流变应力超过 2[#] 钢。同样 2[#] 钢变形初始阶段流变应力低于 3[#] 和 4[#] 钢, 应变累积到一定程度后超过 3[#] 和 4[#] 钢。

从不含 Cu 的 1[#] 钢实验结果 (图 1 和图 3) 可以看出, 虽然变形初期应变诱发形成较多的 ε 马氏体, 但流变应力始终低于 ε 马氏体相变倾向相对较小的 2[#]、3[#] 和 4[#] 钢, 说明 ε 马氏体的形成对流变应力没有明显的影响。对比分析图 3b 和图 3c 可以看出, 应变初始阶段 Cu 含量较高的钢流变应力较高, 可归结为 Cu 原子的固溶强化效应^[1]。应变累积到一定程度后, 变形在奥氏体- α' 马氏体复相组织内进行, 由于 α' 马氏体变形抗力高于奥氏体 (尤其是超低温变形), 因此 α' 马氏体的相对含量成为影响流变应力的主要因素。在相近应变条件下, 形成的 α' 马氏体随 Cu 含量的增加而下降, 从而导致流变应力下降。

3 结论

(1) Cu 对 304 奥氏体不锈钢液氮温度变形诱发 ε 马氏体相变有明显的抑制作用, 1.44% Cu 的钢未检测到形成 ε 马氏体。

(2) 尽管 Cu 含量较高的 304 不锈钢变形初始阶段流变应力较高, 但较高 Cu 含量可降低液氮温度变形诱发 α' 马氏体相变倾向, 致使应变累积到一定程度后, 流变应力反而低于 Cu 含量较低的钢。

中国石油化工股份有限公司重大攻关项目 (编号: 2005-082)

参考文献

- Llewellyn D T. Work Hardening Effects in Austenitic Stainless Steels. *Material Science and Technology*, 1997, 13: 389
- Talonen J, Anninen H. Damping Properties of Austenitic Stainless Steels Containing Strain-induced Martensite. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, 35A: 2041
- Choi J Y, Won Jin. Strain Induced Martensite Formation and its Effect on Strain Hardening Behavior in Cold Drawn AISI 304 Austenitic Stainless Steel. *Scripta Materialia*, 1997, 36(1): 99
- Gonzalez B M, Castro C S B, Buono V T L, et al. The Influence of Copper Addition on the Formability of AISI 304 Stainless Steel. *Materials Science and Engineering*, 2003, A343: 51
- Talonen J, Nenonen P, Pape G, et al. Effect of Strain Rate on the Strain-induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ - Martensite Transformation and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36A: 421
- Amar K D, David C M, Martin C, et al. Quantitative Measurement of Deformation-induced Martensite in 304 Stainless Steel by X-ray Diffraction. *Scripta Materialia*, 2004, 50: 1445
- Wang H S, Yang J R, Bhadeshia H K D H. Characterisation of Severely Deformed Austenitic Stainless Steel Wire. *Materials Science and Technology*, 2005, 21(11): 1323

杨卓越 (1962-), 男, 博士, 高级工程师, 从事双相不锈钢、奥氏体不锈钢和高氮不锈钢物理冶金等领域的研究。

收稿日期: 2006-08-21