

00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢的热变形行为

王天翔 胡尚举

(山西太钢不锈钢精密带钢有限公司,太原 030006)

摘要 在 Gleeble-3500 热模拟试验机上进行高温压缩实验,研究 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢在变形温度为 1 050 ~ 1 250 °C、应变速率为 0.01 ~ 10 s⁻¹ 条件下的热变形行为。采用幂函数、指数函数和双曲正弦模型模拟该材料的热变形参数,建立了相应的热变形本构方程。结果表明,在热压缩过程中,流变应力随变形温度的升高而降低,随应变速率的升高而增加,流变应力并未出现明显峰值,材料的软化机制仅有动态回复。探究了幂函数、指数函数和双曲线函数 3 种模型与 00Cr26Mo4 钢本构关系的相关性。结果表明,双曲正弦函数模型更符合 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢热加工流变应力应变曲线变化规律,并基于双曲正弦函数模型建立了 00Cr26Mo4 钢的本构方程,计算了热变形激活能 238.836 kJ/mol。

关键词 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢 流变应力 本构方程

Hot Deformation Behavior of 00Cr26Mo4 Super Ferritic Stainless Steel

Wang Tianxiang and Hu Shangju

(Shanxi Taigang Stainless Precision Strip Co Ltd, Taiyuan 030006)

Abstract The hot deformation behavior of 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel is studied by the isothermal compression of cylindrical specimens at 1 050 ~ 1 250 °C with the strain rate of 0.1 ~ 10 s⁻¹ high temperature compress experiment on Gleeble-3500 simulated machine. By the thermo mechanical parameters of steel simulated by using power function/exponential function/hyperbolic sine mathematics model, the corresponding hot deformation constitutive is established. The results show that in hot compression process the flow stress decreases with the increase of deformation temperature and increases with the increase of strain rate, and there is no well-defined peak stress in the flow-stress curves. The softening mechanism of 00Cr26Mo4 steel is only dynamic recovery. The constitutive correlation of power function/exponential function/hyperbolic sine mathematics model with 00Cr26Mo4 steel is studied, the results show that the hyperbolic sine mathematics model accords with the rules of the flow stress strain curve of 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel, and using hyperbolic sine mathematics model the 00Cr26Mo4 constitutive equation is established, to get the calculated activation energy of deformation 238.836 kJ/mol.

Material Index 00Cr26Mo4 Super Ferritic Stainless Steel, Flow Stress, Constitutive Model

铁素体不锈钢是 Fe-Cr 两相合金,其中 Cr 含量范围为 12% ~ 30%。根据 Cr 含量的不同,铁素体不锈钢分为三个系列,分别是高 Cr、中 Cr 和低 Cr,对应的抗腐蚀能力也有所不同,通常 Cr 含量越高,抗腐蚀能力越强^[1]。铁素体不锈钢具有很多优点,如成本低、导热系数高、线膨胀系数小、良好的抗应力腐蚀能力等,而且这些性能甚至优于奥氏体不锈钢,例如 Cr 含量大于 26% 的超级铁素体不锈钢的点蚀指数大于 35,其抗腐蚀能力明显优于普通铁素体不锈钢,接近超级奥氏体不锈钢和一些镍基合金^[2-5]。因此,超级铁素体不锈钢被广泛应用于化工、石油和食品加工行业。其一个典型的用途是强腐蚀性等苛刻环境下的换热器管道,如处理有机酸、硝酸、磷酸和含高 Cl 离子的冷却水的工业设备管道^[6]。

由于 Cr 含量较高,并且含有 Mo、Mn 等其他合金元素,超级铁素体不锈钢在热轧以及后续的热处理过程中存在高温脆性的问题,对连续生产造成很大影响。针对此类高温脆性问题的研究主要集中在析出相方面,认为 σ 相、 χ 相和 Laves 相等脆性相的析出是其高温脆性的主要原因^[7-14]。关于超级铁素体不锈钢热变形行为和本构方程的报道较少。

在 Gleeble-3500 热模拟试验机上进行单道次热压缩实验,研究变形温度和变形速率对 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢流变应力的影响,计算了不同应变率下的热变形参数,并建立了本构模型。

1 实验材料与方法

实验材料为 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢,其冶金工艺为 90 t 转炉-VOD-LF-板坯连铸,连铸板坯尺寸为 200 mm × 1 240 mm,材料化学成分如表 1 所

表 1 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢化学成分/%
Table 1 Chemical component of 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel /%

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N	Nb	Ti	Mo
0.005	0.40	1.00	0.020	0.010	26.13	2.16	0.012	0.14	0.19	3.98

示。从连铸坯上截取部分试样,制取热模拟压缩试样,试样尺寸为 $\Phi 10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 。在 Gleeble-3500 热模拟试验机上进行单道次压缩试验,氩气保护,采用圆柱形碳化钨压头,试验时压缩断面涂抹 MoS2 高温润滑剂,以减小由于摩擦引起的不均匀变形,将试样以 $20 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度加热至 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$,并保温 120 s ,随后以 $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度分别降温至 $1050, 1100, 1150, 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 进行压缩,部分试样在 $1250 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 120 s 后直接进行压缩,应变速率分别为 $0.01, 0.1, 1, 10 \text{ s}^{-1}$,总压下量为 60% (真应变为 0.9)。

2 实验结果与分析

2.1 真应力-应变曲线分析

图 1 为 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢在不同变形条件下的流变应力-应变曲线。这些流变应力-应变曲线形状与先前报道过的高 Cr 铁素体不锈钢

形状类似^[15]。

由图 1 可见,变形条件对 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢的流变应力的影响较大:在同一应变速率时,随着变形温度的升高,材料的流变应力降低;在同一变形温度下,流变应力随着应变速率的增大而增加。在 0.01 s^{-1} 的低应变速率下,基本没有加工硬化现象出现,除了在压缩变形初期应变量 < 0.05 时,流变应力有明显增加。即使应变速率达到 0.1 s^{-1} 时,温度大于 $1050 \text{ }^\circ\text{C}$,也未出现加工硬化。这表明材料在此变形条件下仅仅发生了动态回复。当应变速率达到 1 s^{-1} 时,流变应力随着应变的增大而显著增大,说明应变引起了位错的大量增殖,出现了显著的加工硬化;同时,流变应力并没有出现峰值,而是继续保持稳定状态,说明材料并未发生动态再结晶,软化机制仅有动态回复在起作用。当变形速率达到 10 s^{-1} 时,流变应力应变曲线出现了明显的波动,这是由试验设备不稳定造成的,但其变化趋势和低应变速率的趋势一致。因此,试验材料在热变形过程中,软化机制仅有动态回复,未发生动态再结晶。

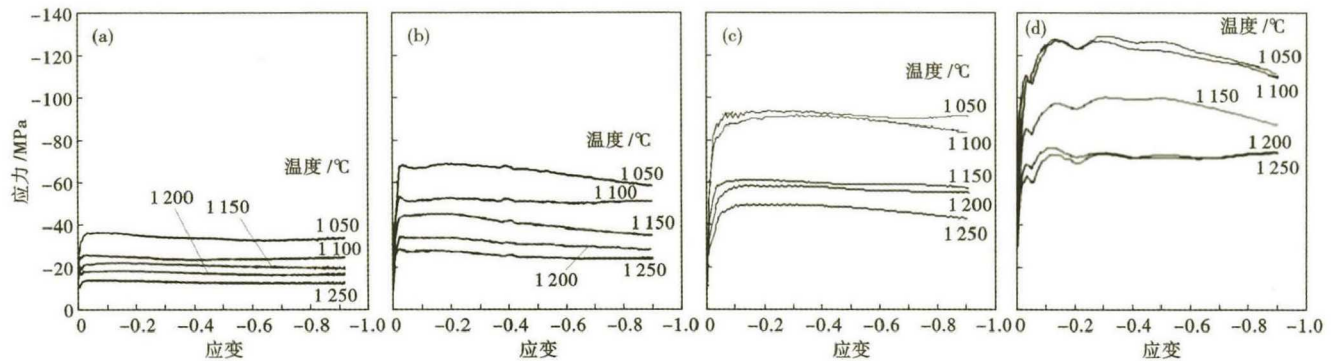


图 1 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢真应力-应变曲线:(a) $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$; (d) $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$

Fig. 1 True stress-True strain curves of 00Cr26Mo4 super stainless steel: (a) $\dot{\epsilon} = 0.01 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\epsilon} = 0.1 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\epsilon} = 1 \text{ s}^{-1}$; (d) $\dot{\epsilon} = 10 \text{ s}^{-1}$

2.2 本构方程

本构方程可描述流变应力与温度和变形速率的关系,通常采用 Zener-Hollomon (Z 参数) 方程来表示,如式(1)所示^[16]:

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{\text{def}}}{RT}\right) \quad (1)$$

式中: $\dot{\epsilon}$ - 应变速率/ s^{-1} ; Q_{def} - 形变激活能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$; R - 常数, $8.3145 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T - 形变温度/ K 。

Z 参数和流变应力的关系可以用指数函数、幂

函数和双曲线函数进行表示,如式(2)~(4)所示^[17]。指数函数通常适用于小应力范围,而幂函数通常适用于大应力范围,双曲线函数适用于所有应力范围。

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{\text{def}}}{RT}\right) = A_1 \sigma^{n_1} \quad (2)$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{\text{def}}}{RT}\right) = A_2 \exp(\beta \sigma) \quad (3)$$

$$Z = \dot{\epsilon} \exp\left(\frac{Q_{\text{def}}}{RT}\right) = A [\sinh(\alpha \sigma)]^{n_2} \quad (4)$$

式中: $A_1, A_2, A, n_c^1, n_c, \beta, \alpha$ - 材料常数。

$$\alpha \approx \frac{\beta}{n_c^1} \quad (5)$$

在求解材料本构方程和计算材料形变激活能时,通常采用流变应力的峰值应力 σ_p 进行相应的计算。但是,00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢流变应力应变曲线中峰值应力并不明显,因此,采用等间距的真应变 ($\varepsilon = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7$) 所对应的流变应力 σ_ε 进行本构方程的求解和材料形变激活能的计算,最后对不同真应变所求的值进行平均。

对式(2)~(4)等号两侧取对数,则有:

$$\ln Z = \ln \dot{\varepsilon} + \frac{Q_{\text{def}}}{RT} = \ln A_1 + n_c^1 \ln \sigma_\varepsilon \quad (6)$$

$$\ln Z = \ln \dot{\varepsilon} + \frac{Q_{\text{def}}}{RT} = \ln A_2 + \beta \sigma_\varepsilon \quad (7)$$

$$\ln Z = \ln \dot{\varepsilon} + \frac{Q_{\text{def}}}{RT} = \ln A + n_c \ln [\sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)] \quad (8)$$

由式(6)~(8)可得出,当温度 T 恒定时, $\ln \dot{\varepsilon}$ 分别与 $\ln \sigma_\varepsilon, \sigma_\varepsilon$ 和 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)]$ 均呈线性关系,因此可分别计算得出不同函数的 n_c^1, β, n_c , 如式(9)~(11)所示。

$$n_c^1 = \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln \sigma_\varepsilon} \right)_T \quad (9)$$

$$\beta = \left(\frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \sigma_\varepsilon} \right)_T \quad (10)$$

$$n_c = \left\{ \frac{\partial \ln \dot{\varepsilon}}{\partial \ln [\sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)]} \right\}_T \quad (11)$$

以双曲线函数、真应变 $\varepsilon = 0.3$ 为例,求在此应变变量下材料的热变形参数,其他应变变量下的热变形参数均按此方法计算。 $\ln \dot{\varepsilon}$ 与 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ 线性拟合后的结果如图 2 所示。由图 2 可知,当温度恒定时, $\ln \dot{\varepsilon}$ 与 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ 的线性相关性较好。利用式(11)、流变应力和应变速率值,可计算出不同温度下真应变 $\varepsilon = 0.3$ 的 n_c , 求其平均值,得出真应变 $\varepsilon = 0.3$ 的 $n_c = 3.230$ 。以此类推,计算出不同真应变的 n_c , 最后取其平均值 $n_c = 3.272$ 。 n_c^1, β 可分别根据式(9)式(10)进行计算,计算结果如表 2 所示。

对于不同函数的形变激活能的计算,由式(6)~(8)可得出。当应变速率 $\ln \dot{\varepsilon}$ 恒定时, $\ln \sigma_\varepsilon, \sigma_\varepsilon$ 和 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)]$ 与 $1/T$ 均呈线性关系,因此可分别计算得出不同函数的形变激活能,如式(12)~(14)

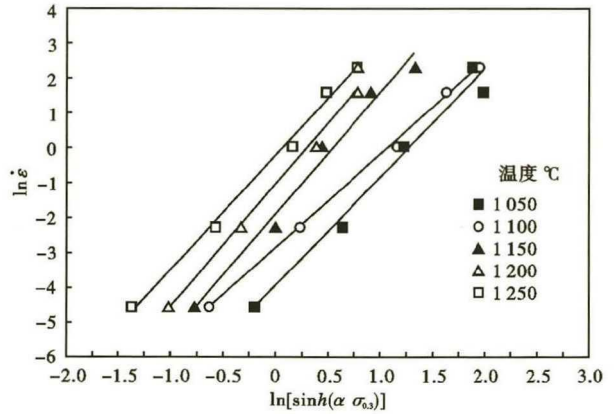


图 2 真应变 $\varepsilon = 0.3$ 不同温度下 $\ln \dot{\varepsilon}$ 与 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ 线性拟合值

Fig. 2 Evaluating value of $\varepsilon = 0.3$ strain by plotting $\ln \dot{\varepsilon}$ vs $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ at different temperature

表 2 不同应变的 $n_c^1, n_c, \beta, \alpha$ 计算值

Table 2 Calculated values for $n_c^1, n_c, \beta, \alpha$ at different strains

真应变	指数函数 (n_c^1)	幂函数 (β)	双曲线函数	
			α	n_c
0.1	4.716	0.096	0.020	3.438
0.2	4.669	0.095	0.020	3.389
0.3	4.472	0.090	0.020	3.230
0.4	4.454	0.091	0.020	3.222
0.5	4.408	0.089	0.020	3.187
0.6	4.420	0.090	0.020	3.200
0.7	4.459	0.091	0.020	3.235
平均值	4.514	0.092	0.020	3.272

所示。

$$Q_{\text{def}} = R n_c^1 \left[\frac{\partial \ln \sigma_\varepsilon}{\partial (1/T)} \right]_\varepsilon \quad (12)$$

$$Q_{\text{def}} = R \beta \left[\frac{\partial \sigma_\varepsilon}{\partial (1/T)} \right]_\varepsilon \quad (13)$$

$$Q_{\text{def}} = R n_c \left[\frac{\partial \ln \sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)}{\partial (1/T)} \right]_\varepsilon \quad (14)$$

以双曲线函数、真应变 $\varepsilon = 0.3$ 的热激活能计算为例, $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ 与 $1/T$ 线性拟合结果如图 3 所示,在不同的应变速率下, $\ln [\sinh(\alpha \sigma_{0.3})]$ 与 $1/T$ 均具有较好的线性相关性。通过线性拟合,可得不同变形量的形变激活能,3 种函数计算的结果分别是 217.784、275.478、238.836 kJ/mol, 如表 3 所示。

利用式(1)和 3 种函数所得形变激活能对 Z 参数进行求解。由式(6)~(8)可得, $\ln Z$ 与 $\ln \sigma_\varepsilon, \sigma_\varepsilon$ 和 $\ln [\sinh(\alpha \sigma_\varepsilon)]$ 应成线性关系。通过线性拟合后发现指数函数、幂函数和双曲线函数的相关系数 R^2 分别为 0.958 4、0.917 7、0.969 6, 如图 4~图 6 所示。

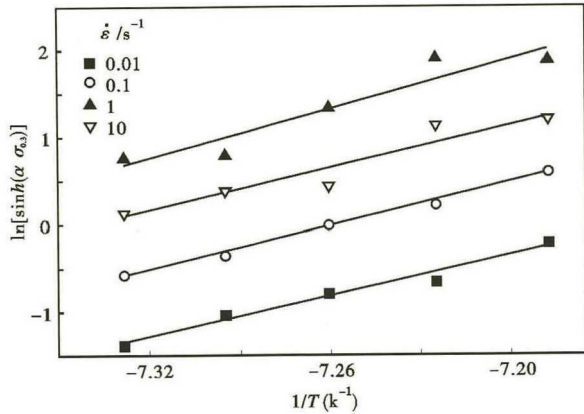


图 3 真应变 $\varepsilon = 0.3$ 不同 $\dot{\varepsilon} / s^{-1}$ 下 $\ln[\sinh(\alpha\sigma_{0.3})]$ 与 $1/T$ 线性拟合值

Fig. 3 Evaluating value of $\varepsilon = 0.3$ strain by plotting $\ln[\sinh(\alpha\sigma_{0.3})]$ vs $1/T$ at different $\dot{\varepsilon} / s^{-1}$

表 3 不同应变的形变激活能 Q 计算值

Table 3 Calculated values for deformation activation energy Q with different strains

真应变	指数函数 $Q_{def}/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	幂函数 $Q_{def}/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	双曲线函数 $Q_{def}/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
0.1	226.048	286.964	248.258
0.2	224.059	293.243	249.000
0.3	217.784	279.062	240.639
0.4	219.799	279.035	239.994
0.5	215.447	268.354	233.687
0.6	216.695	264.436	231.745
0.7	217.194	257.252	228.525
平均值	219.575	275.478	238.836

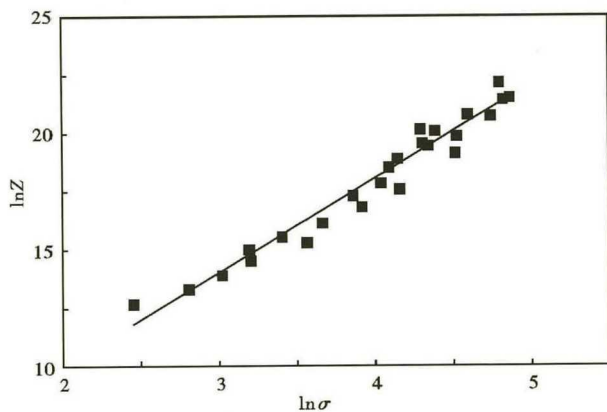


图 4 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢 $\ln Z$ 与 $\ln \sigma_{\varepsilon}$ 线性关系 ($\varepsilon = 0.3$)

Fig. 4 Relationship between $\ln Z$ and $\ln \sigma_{\varepsilon}$ ($\varepsilon = 0.3$), 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel

双曲线函数的相关系数最高,因此双曲线函数与试验数据相关性更好,其本构方程如式(15)所示。

$$\ln Z = \ln \dot{\varepsilon} + \frac{238.836}{RT} = -1.868 + 3.272 \ln[\sinh(0.02\sigma_{\varepsilon})] \quad (15)$$

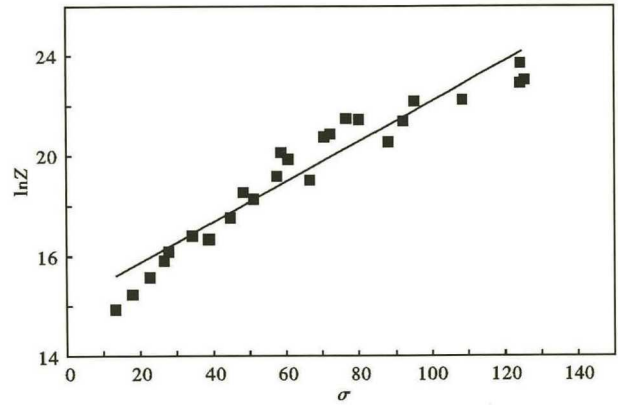


图 5 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢 $\ln Z$ 与 σ_{ε} 线性关系 ($\varepsilon = 0.3$)

Fig. 5 Relationship between $\ln Z$ and σ_{ε} ($\varepsilon = 0.3$), 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel

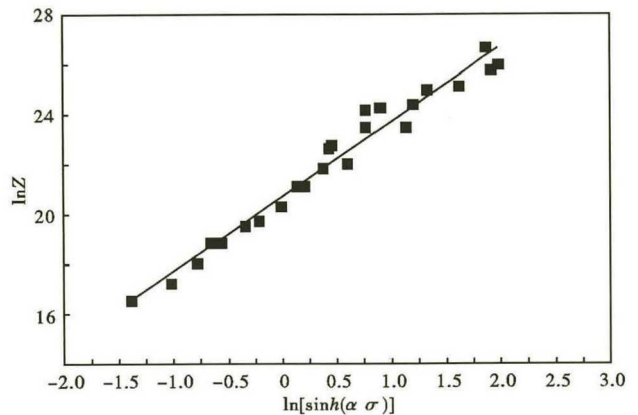


图 6 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢 $\ln Z$ 与 $\ln[\sinh(\alpha\sigma_{\varepsilon})]$ 线性关系 ($\varepsilon = 0.3$)

Fig. 6 Relationship between $\ln Z$ and $\ln[\sinh(\alpha\sigma_{\varepsilon})]$ ($\varepsilon = 0.3$), 00Cr26Mo4 super ferritic stainless steel

3 结论

(1) 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢在高温压缩变形时,流变应力随变形温度的升高而降低,随应变变速率的升高而增加。流变应力并未出现明显峰值,说明在热压缩过程中,材料的软化机制仅有动态回复。

(2) 基于指数函数、幂函数和双曲正弦函数模型,探究了 3 种模型与 00Cr26Mo4 材料本构方程的相关性,结果表明双曲线函数的相关系数最大 $R^2 = 0.9696$,说明双曲正弦函数模型更符合 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢热加工流变应力应变曲线变化规律,并基于双曲正弦函数模型建立了 00Cr26Mo4 超级铁素体不锈钢的本构方程: $\ln Z = \ln \dot{\varepsilon} + \frac{238.836}{RT} = -1.868 + 3.272 \ln[\sinh(0.02\sigma_{\varepsilon})]$, 计算了热变形

激活能 238.836 kJ/mol。

太原市科技重大专项(170203)资助

参考文献

- [1] Smith W F and Hashemi J. Foundation of Materials Science and Engineering[M]. Mc Graw-Hill, 2006.
- [2] Dowling N J E, Kim H and Kim J N, et al. Effect of Alloying Elements and Residuals on Corrosion Resistance of Type 444 Stainless Steel[J]. Corrosion, 1999, 55(2): 187-199.
- [3] Qu H P, Lang Y P and Chen H T, et al. The Effect of Precipitation on Microstructure Mechanic Properties and Corrosion Resistance of Two UNSS4460 Ferritic Stainless Steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 534: 436-445.
- [4] Sekine I, Kawase T and Kobayashi M, et al. The Effects of Chromium and Molybdenum on the Corrosion Behaviour of Ferritic Stainless Steels in Boiling Acetic Acid Solutions[J]. Corrosion Science, 1991, 32(8): 815-825.
- [5] Seo M, Hultquist G and Leygraf C, et al. The Influence of Minor Alloying Elements (Nb Ti and Cu) on the Corrosion Resistivity of Ferritic Stainless Steel in Sulfuric Acid Solution[J]. Corrosion Science, 1986, 26(11): 957-960.
- [6] Sello M P and Stumpf W E. Laves Phase Embrittlement of the Ferritic Stainless Steel Type AISI 441[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(20): 5194-5202.
- [7] Ma Li, Han Jian and Shen Junqi, et al. Effects of Microalloying and Heat-Treatment Temperature on the Toughness of 26Cr-3.5Mo Super Ferritic Stainless Steels[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2014, 27(3): 407-415.
- [8] Nakajima M, Uematsu Y and Kakiuchi T, et al. Effect of Quantity of Martensitic Transformation on Fatigue Behavior in Type 304 Stainless Steel[J]. Procedia Engineering, 2011, 10: 299-304.
- [9] Liu Z Y, Gao F and Jiang L Z, et al. The Correlation Between Yielding Behavior and Precipitation in Ultra Purified Ferritic Stainless Steels[J]. Materials Science and Engineering A, 2010, 527(16-17): 3800-3806.
- [10] Kenichi Ikeda, Nana Kwame Gyan Yamoah and William T Reynolds Jr, et al. Effect of Laves Phase on High-Temperature Deformation and Microstructure Evolution in an 18Cr-2Mo-0.5Nb Ferritic Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2015, 46(8): 3460-3469.
- [11] Takayuki Yamagishi, Masayuki Akita and Masaki Nakajima, et al. Effect of σ -phase Embrittlement on Fatigue Behaviour in High-chromium Ferritic Stainless Steel[J]. Procedia Engineering, 2011, 2(1): 275-281.
- [12] Se Jin Ko and Yoon-Jun Kim. High Temperature Fatigue Behaviors of a Cast Ferritic Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 534: 7-12.
- [13] Bellot C, Lamesle P and Delagnes D. XRD Synchrotron Study of Carbide Precipitation in Martensitic Steels during Tempering[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2013, 26(5): 553-557.
- [14] Liang Tian, Hu Xiaoqiang and Kang Xiuhong, et al. Microstructure Evolution of a Cold-rolled 25Cr-7Ni-3Mo-0.2N Duplex Stainless Steel during Two-step Aging Treatments[J]. Acta Metallurgica Sinica(English Letters), 2013, 26(5): 517-522.
- [15] Gao Fei, Song Baoyun and Xu Yourong, et al. Substructural Changes during Hot Deformation of an Fe-26Cr Ferritic Stainless Steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2000, 31(1): 21-27.
- [16] Zener C and Hollomon J H. Effect of Strain Rate Upon Plastic Flow of Steel[J]. Journal of Applied Physics, 1944, 15(1): 22-32.
- [17] Mehtonen S V, Karjalainen L P and Porter D A. Hot Deformation Behavior and Microstructure Evolution of a Stabilized high-Cr Ferritic Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2013, 571(1): 1-12.

王天翔(1965-),男,硕士(MBA,2009年上海交通大学),高级工程师,1989年太原重型机械学院(本科)毕业,精密带钢研发。E-mail:wangtx@tisco.com.cn

收稿日期:2019-05-29