

道次减面率配置对 304H 不锈钢丝拉拔过程中马氏体相变的影响

徐钦华¹ 彭科² 朱建新¹ 程朝阳² 严磊¹ 顾强¹ 刘静²

(1 法尔胜泓昇不锈钢制品有限公司, 江阴 214400; 2 武汉科技大学耐火材料与冶金国家重点实验室, 武汉 430081)

摘要 设计了两种不同的拉拔工艺(减面率/%:工艺一:34.45,31.67,19.00,20.08;工艺二:20.10,19.28,34.64,31.41),研究了道次减面率配置对 304H 不锈钢丝拉拔过程中马氏体相变、磁性能及力学性能的影响。结果表明:当钢丝总应变变量相同时,大减面率配置在前更有利于马氏体转变,其饱和磁化强度更大,反之则马氏体转变量较少,饱和磁化强度较小。钢丝的强度与拉拔真应变呈线性相关,其大小只与拉拔总应变变量相关。本试验中,前两个道次减面率为 20.10% 和 19.28%,后两个道次减面率为 34.64% 和 31.41% 时,马氏体转变量较少,钢丝的饱和磁化强度较低。

关键词 304H 不锈钢 道次减面率 饱和磁化强度 马氏体相变

Effect of Pass Reduction Ratio Configurations on Martensitic Transformation During 304H Stainless Steel Wire Drawing

Xu Qinhu¹, Peng Ke², Zhu Jianxin¹, Cheng Zhaoyang², Yan Lei¹, Gu Qiang¹ and Liu Jing²

(1 Jiangyin Fasten Stainless Steel Products Co Ltd. Jiangyin 214400; 2 The State Key Laboratory of Refractory Materials and Metallurgy, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract In this paper, two different drawing processes (reduction of area /% : process No1, 34.45, 31.67, 19.00 and 20.08; process No2, 20.10, 19.28, 34.64, 31.41) are designed. The effects of pass reduction of area on martensitic transformation, magnetic properties and mechanical properties of 304H stainless steel in wire drawing are studied. The results show that when the total strain of the steel wire is the same, the large reduction ratio at first and second pass is more favorable for martensite transformation, and the saturation magnetization Ms is larger. Otherwise, the martensite transformation is less, and the saturation magnetization is smaller. The strength of the steel wire is linearly related to the true strain of the drawing, and the value is related only to the total strain of the drawing. In the test, as the first two pass reduction ratios are 20.10% and 19.28%, and the latter two pass reduction ratios are 34.64% and 31.41%, the martensite transformation is less and the saturation magnetization of the steel wire is weak.

Material Index 304H Stainless Steel, Pass Reduction of area, Saturation Magnetization, Martensitic Transformation

304H 奥氏体不锈钢具有优异的力学性能和抗腐蚀性能,在建筑、运输、仪表等领域得到广泛应用^[1]。304H 不锈钢外加应力大于奥氏体屈服应力时会导致马氏体相变^[2,4],即应变过程中提供了 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相变的机械驱动力^[5];304H 不锈钢在塑性变形中马氏体相变量会随着应变率的增加而降低,这种现象与应变过程中变形区的温度升高有关^[6];温度越高马氏体转变量越低,会抑制马氏体相变,甚至导致先形成部分马氏体发生转向奥氏体的逆转^[7];然而,不锈钢丝在室温下拉拔变形诱发马氏体相变往往是由应变和温度两种因素的耦合效应决定。

导马氏体相变的相关温度 M_d 为 $47.8\text{ }^\circ\text{C}$ ^[8,9]。

拉丝过程总计 4 道次,实验分两组进行,第一组设置为减面率大的道次在前,减面率小的在后,第二组的设置则与第一组相反,参数见表 2,其中,钢丝拉拔的减面率为 $\Delta S = [(A_0^2 - A_i^2)/A_0^2] \times 100\%$,其中 A_0 为各道次拉拔前直径, A_i 是各道次的出模直径。所述真应变变量定义为: $\varepsilon = \ln(d_0/d_i)^2$,式中 d_0 为母材直径, d_i 为各道次出模直径。

待稳定拉丝后,截取第二道次和第四道次拉拔后的钢丝样品进行显微组织观察,利用 Imagepro-plus 和 Nano measurer 软件对不锈钢丝的马氏体体积分

1 实验材料及研究方法

304H 不锈钢丝母材经过 $1\ 100\text{ }^\circ\text{C}$ 加热保温 15 min 后水冷的固溶处理,主要由奥氏体组成,其化学成分见表 1。盘条原始直径 $d_0 = 2.6\text{ mm}$,应变诱

表 1 材料化学成分/%

Table 1 Material chemical composition /%

C	S	Si	Mn	P	Ni	Cr	Mo
0.08	0.005	0.39	1.18	0.03	7.6	18.33	0.092

表 2 两种拉拔工艺参数
Table 2 Two drawing process parameters

道次	工艺一			工艺二		
	直径/ mm	单道次减 面率/%	真应变 量(ϵ)	直径/ mm	单道次减 面率/%	真应变 量(ϵ)
1	2.11	34.45	0.42	2.32	20.10	0.22
2	1.74	31.67	0.80	2.09	19.28	0.44
3	1.57	19.00	1.01	1.69	34.64	0.86
4	1.40	20.08	1.24	1.40	31.41	1.24

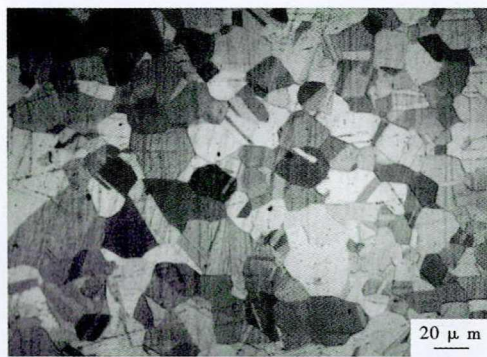


图 1 304H 不锈钢丝母材的横截面组织, 1 100 °C 15 min, 水冷

Fig. 1 Cross-sectional structure of 304H stainless steel wire base material, 1 100 °C 15 min, water cooling

数、晶粒尺寸进行统计和测量;用 D8-ADVANCE X 射线衍射仪对相应道次的钢丝进行组成相分析;利用 Lake Shore 480 磁通计对 304H 不锈钢丝的饱和磁化强度 M_s 进行测量。采用万能拉伸试验机和维氏硬度计对不同道次出模的不锈钢钢丝的力学性能进行测试,304H 不锈钢丝经过 71% 左右的减面率,抗拉强度须达到 1 500 MPa 以上,其磁性也要尽可能低才能满足应用。

2 实验结果

2.1 显微组织

图 1 为固溶处理后 304H 不锈钢丝母材的横截

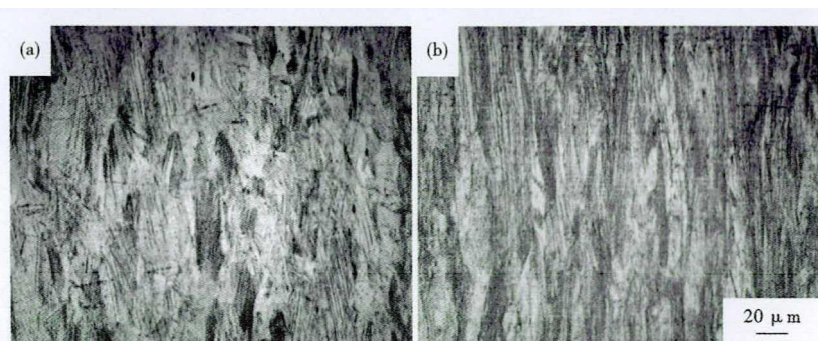


图 2 304H 钢工艺 1 (减面率/%:34.45,31.69,19.00,20.08) 道次 2(a) 和 4(b) 的组织形貌

Fig. 2 Structure morphology of steel 304H by process No1 after pass 2 (a) and pass 4 (b), process No1, reduction of area/%:34.45,31.69,19.00 and 20.08

面组织,是由晶界清晰、分布均匀的奥氏体晶粒组成,平均晶粒尺寸为 36 μm ;图 2 中的(a)、(b)是工艺一的第二道次和第四道次拉拔后截取的纵截面金相组织,图 3(a,b)则为工艺二对应的纵截面金相组织;由图 2(a)可知,工艺一中的钢丝经过两个道次的大应变之后,奥氏体晶粒发生了显著的变形,出现了大量剪切带、形变孪晶^[10]和少量的马氏体;图 2(b)是后两道次较小应变后的组织,晶粒中出现大量的滑移线,晶界变得模糊,发生了大量马氏体相变。图 3(a)是工艺二中的钢丝先经过两道次小变形的金相组织,晶粒在横截面的破碎程度和纵截面的拉长程度均较小,有少量的滑移带、形变孪晶,组织中有大量的马氏体生成;由图 3(b)可知,后两道次的大变形导致晶粒充分的破碎与拉长,组织缺陷明显增加,马氏体的相变量较少。

图 4(a)是晶粒尺寸随应变量变化的关系折线图,由图 4(a)可知,工艺一中晶粒减小的速率先大后小,工艺二则相反,符合各自道次减面率的设定。图 1~3 中的暗黑色组织为马氏体,由图 4(b)可知,随着拉拔的进行,体系的马氏体含量在逐渐增加,但工艺一的马氏体量开始增加较慢,后来增加较快,工艺二马氏体开始增加较快,后来增加较慢,相关统计结果见图 4(b),工艺一与工艺二的马氏体最终含量分别为 9.26% 和 7.96%。

2.2 样品物相分析

图 5(a,b)是母材与两种工艺中各道次钢丝的 XRD 衍射图谱。结果表明,母材中既存在基体 γ 奥氏体特征峰(111)、(220)、(311),也存在 α' 马氏体的特征峰(200);在两种工艺中,经过 4 道次的拉拔,样品的应变不断累积, γ 奥氏体特征峰(111)、(220)、(311)晶面的特征峰强度呈降低趋势,而 α' 马氏体特征峰(200)晶面的衍射峰强度显著升高,采用积分法对各衍射峰占比进行半定量分析,结果如图 6 所示,采用工艺一参数的试样中马氏体相变量较多,而采用工艺二参数的试样中马氏体相变量较少,变化趋势与金相法的统计结果相同(见图 4b)。

2.3 马氏体相变量与单道次减面率及温度的关系

两种拉拔工艺的特点是工艺一的一、二道次减面率较大,三、四道次则较小;工艺二的

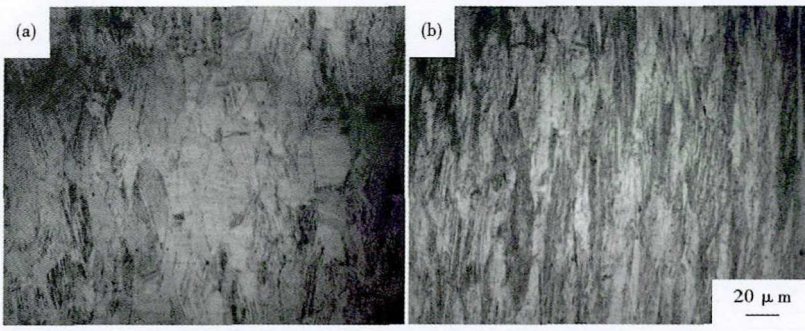


图 3 304H 钢工艺二(减面率/%:20.10,19.28,34.64,31.41)道次 2(a)和 4(b)的组织形貌

Fig.3 Structure morphology of steel 304H by process No2 after pass 2 (a) and pass 4 (b), process No2, reduction of area/%:20.10,19.28,34.64 and 31.41

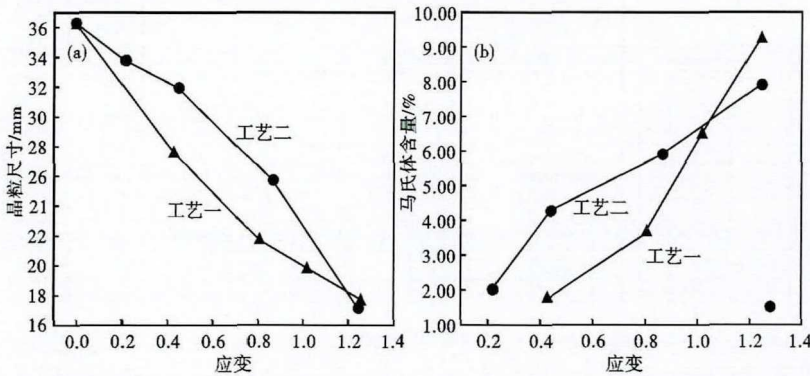


图 4 金相法统计工艺一和工艺二晶粒尺寸(a)和马氏体含量(b)随应变的变化
Fig.4 Change of strain by process No1 and No2 on grain size (a) and martensite content (b), metallographic statistics

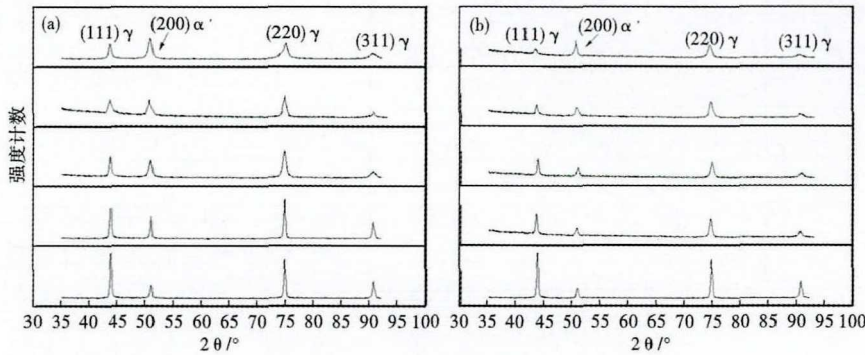


图 5 X 射线衍射仪测试图谱:(a)工艺一,(b)工艺二
Fig.5 XRD tests map,(a) process 1 and (b) process 2

一、二道次减面率较小,三、四道次的较大,结合金相法统计的每道次的马氏体相变量,通过 origin 软件作出单道次减面率与马氏体相变量及拉拔工作区温度(即变形热)的关系如图 7。发现当单道次减面率较小时,温度较低,马氏体转变量较大;单道次减面率较大时,温度较高,马氏体转变量较小。

2.4 饱和磁化强度与应变的关系

当材料为顺磁性时,在磁畴范围内磁矩呈混乱

排列,饱和磁化强度 M_s 值较低;而磁性相的马氏体在局部或长程范围内表现出有序性, M_s 值较高。工艺一与工艺二的饱和磁化强度分别是 9.36 emu/g 和 8.10 emu/g,由图 8 可见,随着应变量的变化,饱和磁化强度的变化趋势可分为两个阶段,并对各自工艺的两个阶段进行线性拟合,在工艺一(图 8a)中:第一阶段斜率 $K_1 = 4.30$,第二阶段斜率 $K_2 = 13.50$ 。在工艺二(图 8b)中:第一阶段斜率 $K_3 = 9.90$,第二阶段斜率 $K_4 = 4.70$ 。(线性相关系数均为 $R = 0.99$)即单道次减面率大,应变较大时, M_s 变化速率较小,反之, M_s 变化速率较大。

2.5 力学性能的变化

实验结果发现从母材拉拔到四道次,工艺一和二的硬度值从 332HV 分别增加到 468 HV 和 471 HV,抗拉强度值则从 903 MPa 增加到 1 636 MPa 和 1 686 MPa;二者随应变的变化呈近似直线的关系,最终获得的硬度与强度值相近,说明其力学性能与最终应变量大而与其道次减面率的配置关系不大(见图 9)。

3 分析与讨论

在初始的易变形阶段,位错可以进行“正常”的滑移变形;到后期, α' 马氏体的量随着变形量的增加而增加,在持续

的塑性变形中,马氏体作为硬质相和位错的缠结堆积进而阻碍了位错运动,这种相互作用可导致局部温度的升高^[11]。金属在大气中由变形引起的温度升高可以由式: $\Delta T = (h/\rho c) \int \sigma d\varepsilon$ 计算^[12],其中, ρ -材料密度, c -材料比热容, $h = 0.95$ 为变形功转换成热量的系数, σ -材料形变所受平均应力, ε -材料真应变。对于奥氏体不锈钢, $\rho = 7.87 \text{ g/cm}^3$, $c = 500 \text{ J/(kg} \cdot \text{ }^\circ\text{C)}$,

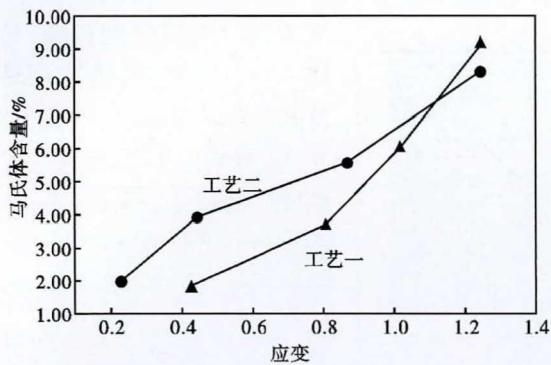


图 6 XRD 半定量法统计马氏体含量随应变的变化

Fig. 6 XRD semi-quantitative method to calculate change of martensite content with strain

由上式可知,在拉拔变形过程中试样的温度与应变成正比;平均应力 σ 可由加夫里林科 (А·П·Гавриленко) 丝材拉拔经验公式: $p = K_f(S_0 - S_k) \cdot (1 + f \cdot \cot\alpha)$ 算得,式中的 P -平均应力, K_f -拉拔前、后丝材抗拉强度的均值, S_0 、 S_k 分别是拉拔前、后丝材横截面积, f -摩擦系数, α -模具变形区半角。根据以上理论对不同应变量的各个试样进行了变形热的计算,其结果与马氏体相变量的关系如图 7 所示,由图 7 可知,当单道次减面率越大,工作区变形热越高,反之,变形热较低,与理论相符。

在一定的应变下,变形热保留在试样中,温度

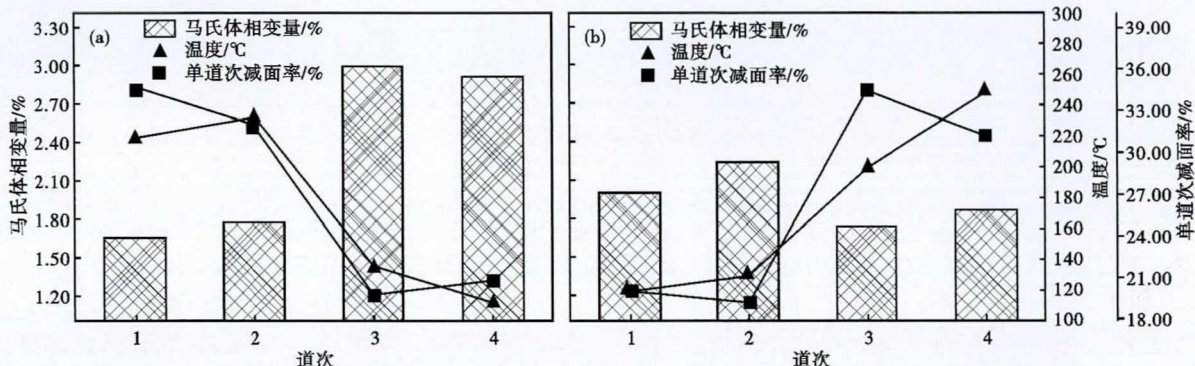


图 7 工艺一(a)与工艺二(b)马氏体相变量与单道次减面率及钢丝工作区温度的变化关系

Fig. 7 Relationship between process No1 (a) and process No2 (b) martensite phase variables and single pass reduction ratio and wire working zone temperature

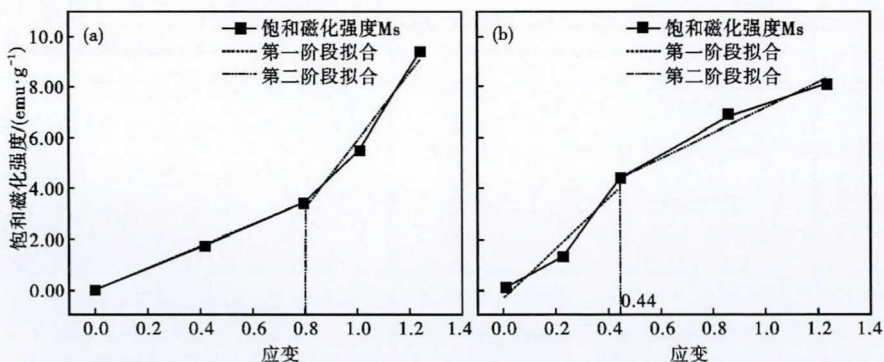


图 8 工艺一(a)与工艺二(b)饱和磁化强度随应变的变化

Fig. 8 Change in saturation magnetization with strain, Process No1 (a) and process No2 (b)

升高,奥氏体的层错能 γ_{SF} 将升高,而 304H 不锈钢的马氏体相变正是源于层错^[13]。根据经验公式,层错扩展形核功 $\Delta G_{SF} = \Delta G_C + \Delta G_N$, 式中 ΔG_C 是化学自由能即马氏体相变热力学驱动力, ΔG_N 是相变阻力,通常表示为 $\Delta G_N = \frac{3 \gamma_{SF}}{8 d}$, d 是层错所在滑移面的面间距。当层错扩展至马氏体相变形核时, $\Delta G_{SF} =$

$$\Delta G_C + \frac{3 \gamma_{SF}}{8 d} \leq 0, \text{ 即 } |\Delta G_C| \geq \frac{3}{8}$$

$$\frac{\gamma_{SF}}{d}, \text{ 该式给出相变驱动力与层}$$

错能的直接关系,显然, γ_{SF} 提高时相变所需的化学自由能驱动力也会线性地增大。另一方面,对于马氏体相变的机械驱动力 $\Delta G_f = U - TS$, 大应变使得晶粒破碎,原子混乱度增加,位错密度升高,体系的内能 U 与熵值 S 都升高,结合本实验中的数据,当单道次减面率较大(应变大)时,其机械驱动力增长有限,而此时所导致的温度升高使得 α' 马氏体相变热力学驱动力不足以促进相变,相变的速度减缓、转变量减少,所以实验材料在单道次减面率大温度升高时将使奥氏体稳定性提高,形成的马氏体较少^[13]。

工艺一大减面率变形配置在前,大变形拉拔过程产生的形变热较高不利于马氏体的形成,大的形变量

工艺一大减面率变形配置在前,大变形拉拔过程产生的形变热较高不利于马氏体的形成,大的形变量

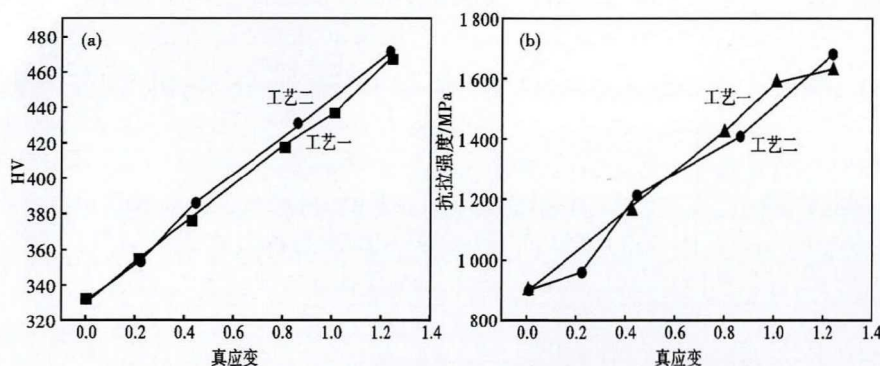


图9 真应变对304H钢维氏硬度值(a)和抗拉强度(b)的影响

Fig.9 Effect of true strain on tensile strength and HV hardness value of steel 304H

主要体现为奥氏体晶粒的细化。如图2所示,奥氏体晶粒的完整性相对较差,晶界较为模糊,暗黑色的马氏体分散在破碎的奥氏体晶粒中;而后续小减面率拉拔时形变热较低,此状态下马氏体相变热力学驱动力和机械驱动力较高,有利于马氏体相变,也不会导致马氏体向奥氏体的逆向转变,以致工艺一最终的转变量较高。工艺二小减面率配置在前,此阶段拉拔形变热较低而机械驱动力较大,有利于马氏体的较快积累,导致随后的变形过程有较多的马氏体参与变形。后续大减面率拉拔过程中形变热较大,马氏体相变驱动力不足,相变速度减慢,同时也使已转变的马氏体逆转变为奥氏体,所以最终马氏体转变量较低。

另外,根据 Hall-Petch^[14]公式 $\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$ (σ 代表

屈服极限,通常可以用显微硬度 HV 表示, σ_0 表示晶粒内的变形阻力, k 是反映晶界对变形的影响系数, d 表示平均晶粒直径)。当材料的种类特性相同时,其强度等力学性能和材料内部的平均晶粒直径相关,工艺一和工艺二的最终晶粒直径分别为 17.71 μm 、17.11 μm (见图4a),相差较小,故而经过两工艺拉拔之后,钢丝的强度和硬度差别不大(见图9)。

4 结论

(1) 单道次减面率越大、变形热越高,不利于马氏体相变;反之,有利于马氏体相变,所以在工艺一的前两个道次拉拔后马氏体转变量较小,后两个道次较高,工艺二的二四道次拉拔后则与工艺一相反。此过程中饱和磁化强度 M_s 与马氏体相变量的变化趋势相同,工艺一最终的 M_s 值高于工艺二。

(2) 对比两种拉丝工艺,在总真应变相同的前提下,当大减面率配置在前时,拉拔过程材料内部晶粒破碎程度较大,马氏体形核位点较多,最终拉拔钢丝马氏体总转变量也较多;而小减面率配置在前时奥

氏体晶粒破碎程度较低,马氏体形核位点较少,进而总马氏体转变量较少。

(3) 钢丝的强度与硬度与总应变量有关而与应变过程无关。

江苏省科技厅重大产业创新专题:汽车与海洋装备用特种不锈钢线材制品研发及产业化(BA2018047)资助。

参考文献

- [1] 孙海生,常春梅,姬平如.奥氏体不锈钢板片冷拉变形诱发形变马氏体体积分数分析[J].石油化工设备,2017,46(1):7-12.
- [2] Silva P M D O, Abreu H F G D, Albuquerque V H C D, et al. Cold Deformation Effect on the Microstructures and Mechanical Properties of AISI 301LN and 316L Stainless Steels[J]. Materials & Design, 2011, 32(2):605-614.
- [3] Shen Y F, Li X X, Sun X. Twinning and Martensite in a 304 Austenitic Stainless Steel[J]. Materials Science and Engineering A, 2012, 552: 514-522.
- [4] Liu J, Chen C, Feng Q, et al. Dislocation Activities at the Martensite Phase Transformation Interface in Metastable Austenitic Stainless Steel: An in-situ TEM Study[J]. Materials Science and Engineering: A, 2017, 703: 236-243.
- [5] 覃事品.亚稳态奥氏体不锈钢中应变诱导马氏体相变演化及其本构模型[D].北京:北京理工大学,2015.
- [6] Das A, Soumitra Tarafder. Experimental Investigation on Martensitic Transformation and Fracture Morphologies of Austenitic Stainless Steel [J]. International Journal of Plasticity, 2009, 25(11): 2222-2247.
- [7] 史金涛,侯陇刚,左锦荣.304奥氏体不锈钢超低温轧制变形诱发马氏体相变的定量分析及组织表征[J].金属学报,2016,52(8):945-955.
- [8] King H W, Larbalestier D C. Austenitic Stainless Steels at Cryogenic Temperatures; The Compositional Dependence of the M_s [J]. Cryogenics, 1981, 21(9): 521-524.
- [9] Kim K N, Kim H W, Shin G S. Effects of Strain-Induced Martensitic Transformation on the Solid Particle Erosion Behavior of Fe-Cr-C-Ni/Mn Austenitic Alloys [J]. Tribology Letters, 2012, 48(3): 417-424.
- [10] 董红亮. 变形量对304奥氏体不锈钢组织和性能的影响[D].南京:南京理工大学,2010.
- [11] Talonen J, Hänninen H, Nenonen P. Effect of Strain Rate on the Strain-Induced $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Martensite Transformation and Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005, 36(2): 421-432.
- [12] 刘伟,李志斌,王翔.应变速率对奥氏体不锈钢应变诱发 α' -马氏体相变和力学行为的影响[J].金属学报,2009,45(3):285-291.
- [13] 程晓农,戴起勋,王安东.奥氏体钢层错能与 ϵ 马氏体相变[J].钢铁研究学报,2003(2):55-58.
- [14] Zhao M, Li J C, Jiang Q. Hall-Petch Relationship in Nanometer Size Range [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2003, 361(1): 160-164.

徐钦华(1977-),男,硕士(2003年中国地质大学),高级工程师,2000年中国地质大学(本科)毕业,不锈钢研究。
E-mail: Xuqinhua@Chinafasten.com

收稿日期:2019-10-15