

304 不锈钢在 ECAP 过程中形变诱发马氏体的定量计算

Quantitative Measurement of Deformation-induced Martensite
During ECAP of 304 Stainless Steel

郑志军, 高 岩

(1 华南理工大学, 广州 510640)

ZHENG Zhi-jun, GAO Yan

(1 South China University of Technology, Guangzhou 510641, China)

摘要: 利用 X 射线衍射对经 ECAP 挤压及退火处理后的 304 奥氏体不锈钢进行了物相标定及各物相含量的定量计算。结果表明, 经 ECAP 挤压后, 不锈钢内明显形成 α' 和 ϵ 两种形变诱发马氏体, 且 α' 马氏体含量高于 ϵ 马氏体含量。挤压后的不锈钢经退火处理后, α' 马氏体含量显著下降, ϵ 马氏体含量相对增加。奥氏体含量在第一道次挤压后明显下降, 以后道次的挤压和退火处理对其影响较小。

关键词: 不锈钢; 形变诱发马氏体; X 射线衍射; 定量计算

中图分类号: TG142 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0137-05

Abstract: X-ray diffraction method is used for identifying and evaluating deformation-induced transformation in 304 austenitic stainless steel after extrusion by ECAP and annealing. The results indicated that both α' and ϵ martensites were clearly present in 304 stainless steel extruded by ECAP, where the volume percentage of α' -martensite is higher than that of ϵ -martensite, and the volume percentage of α' -martensite evidently decreased and that of ϵ -martensite relatively increased after annealing treatment of the extruded stainless steel. The results also revealed that there was a remarkable decrease of the volume percentage of austenite phase after the first-pass pressing, however, it was less influenced by pressing and annealing thereafter.

Key words: stainless steel; deformation-induced martensite; X-ray diffraction; quantitative measurement

在众多块体纳米化工艺中, ECAP (Equal Channel Angle Pressing, 等径角挤压) 工艺^[1]是获得块体纳米级或亚微米级不锈钢的一种重要方法。研究表明, 在不锈钢的 ECAP 过程中, 需经过至少 6~8 道次挤压才能达到细化的目的^[2]。但由于不锈钢材料在变形过程中明显的加工硬化以及形变诱发马氏体的形成, 不锈钢在经第一道次挤压后如直接进入第二道次挤压, 则较难进行。目前, 通常的做法是在每两道次挤压之间采取适当的热处理以削弱加工硬化及马氏体的影响, 或者是进行热挤压, 即将模具和试样一起加热到一定温度后进行挤压。以上两种方法对消除加工硬化的影响具有良好效果, 但对消除形变诱发马氏体的影响效果如何, 目前还没有相关报道。而事实上, 马氏体的含量和类型不但对挤压工艺有直接影响, 对挤压后不锈钢的力学性能、物理性能等也将起到重要作用。因

此, 对马氏体类型进行标定并对其含量进行定量计算, 将对制定 ECAP 工艺参数及对挤压后不锈钢的性能分析起到重要的参考作用。

根据文献^[3, 4]报道, 在 304 奥氏体不锈钢中形变诱发马氏体主要有 ϵ 和 α' 两种马氏体。高速电子显微镜观察发现, ϵ 马氏体主要在层错堆积的地方产生, 其晶体结构为六方晶系 (hcp); α' 马氏体主要在滑移面交叉处位错堆积的地方产生, 其晶体结构为体心立方 (bcc)^[5, 6]。定量测定 304 奥氏体不锈钢中形变诱发马氏体的含量通常用一种组合的方法, 即通过 XRD (X-ray Diffraction) 法测定 γ 奥氏体含量, 通过磁性法测定 α' 马氏体含量, ϵ 马氏体含量则由 $[1 - (V_{\alpha'} - V_{\gamma})]$ 间接得到。这种方法在用 XRD 法测定奥氏体含量时忽略了 ϵ 马氏体的存在, 因此, 只有当 ϵ 马氏体含量在可以忽略不计的范围内时才是有效的, 而如果 ϵ

马氏体含量足够高, 再利用此法来进行定量计算, 则其计算结果与实际值之间将有较大误差。本研究将利用不同工艺处理后不锈钢的 XRD 图谱对在 ECAP 过程中产生的两种形变诱发马氏体以及奥氏体含量同时进行定量计算, 使计算结果更具真实性和科学性。

1 实验材料及实验方法

以 304 奥氏体不锈钢为挤压材料, 其化学成分如表 1。挤压前试样加工成 $\phi 12\text{mm} \times 50\text{mm}$, 并经 $1050\text{ }^{\circ}\text{C} \times 1\text{h}$ 的固溶处理, 空冷至室温, 获得平均晶粒

尺寸为 $55\mu\text{m}$ 的粗晶材料。然后, 材料以 10mm/s 的挤压速度在自制的 ECAP 模具中进行挤压, 模具内角为 90° , 外角为 20° 。共挤压 2 道次, 在两道次之间试样旋转 90° , 且在第一道次后材料经 $740\text{ }^{\circ}\text{C} + 20\text{min}$ 退火处理再进入下一道次挤压, 第二道次挤压后再经 $740\text{ }^{\circ}\text{C} + 20\text{min}$ 退火处理。

经不同工艺处理后, 在试样横截面切割 $\phi 12\text{mm}$ 的薄片, 作为材料微观形貌分析和 XRD 分析的样品。试样用 10% 盐酸+ 0.25% 焦亚硫酸钠溶液腐蚀, 在高倍金相显微镜下进行微观形貌分析。XRD 测量采用 Philips X'pert 型 X 射线衍射仪, 采用 Cu 靶 K_{α} 。

表 1 304 不锈钢的化学成分 (质量分数/ %)
Table 1 Chemical composition of the 304 stainless steel (mass fraction/ %)

C	Mn	Cr	Ni	Si	S	P
0.056	1.54	18	8.3	0.44	≤0.02	0.016

2 各组成相定量计算方法

利用 X 射线衍射来定量计算多相合金中各相的比例是基于合金中每一相所有衍射峰的积分强度之和正比于这种相在合金中的体积百分比。对于任一相的任一衍射峰来说, 其积分强度与它在合金中所占的体积百分数之间有以下关系^[7]:

$$I_i^{hkl} = KP_i^{hkl} V_i / 2\mu \tag{1}$$

其中

$$K = \left[\frac{I_0 A \lambda^3}{32\pi r} \right] \left[\left[\frac{\mu_0}{4\pi} \right] \frac{e^4}{m^2} \right] \tag{2}$$

$$R_i^{hkl} = \left[\frac{1}{v^2} \right] \left[|F|^2 p \left[\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right] \right] (e^{-2M}) \tag{3}$$

式中: I_i^{hkl} 为 i 相在 (hkl) 面衍射峰的积分强度; i 为代表 $\gamma, \alpha', \varepsilon$ 相; K 为仪器参数, R_i^{hkl} 为依赖于衍射角 θ 、 (hkl) 面间距、相组成及晶体结构类型的材料散射系数; V_i 为 i 相所占的体积百分比; v 为晶胞体积; F 为结构因数; p 为多重性因数, e^{-2M} 为温度因数; λ 为 X 射线波长; μ 为材料的线性吸收系数; A 为 X 射线束的截面积; I_0 为入射线强度, r 为测角仪圆半径; e 和 m 为电子电荷和电子质量。

所以, 对于含有面心立方的奥氏体、体心立方的 α' 马氏体和密排六方的 ε 马氏体的不锈钢来说, (1) 式可分别表示如下:

$$I_{\gamma} = \frac{KR_{\gamma}V_{\gamma}}{2\mu}, I_{\alpha'} = \frac{KR_{\alpha'}V_{\alpha'}}{2\mu} \text{ 和 } I_{\varepsilon} = \frac{KR_{\varepsilon}V_{\varepsilon}}{2\mu}$$

另外,

$$V_{\gamma} + V_{\alpha'} + V_{\varepsilon} = 1 \tag{4}$$

对于一给定的 X 射线来说 $K/2\mu$ 为常数, 因此奥氏体和马氏体的体积百分比可由下式求得:

$$V_i = \frac{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{R_i}}{\frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\gamma}}{R_{\gamma}} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\alpha'}}{R_{\alpha'}} + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \frac{I_{\varepsilon}}{R_{\varepsilon}}} \tag{5}$$

其中 $i = \gamma, \alpha', \varepsilon, n$ 为被计算相的衍射峰的数量。由于在等径角挤压过程中, 材料受到剧烈塑性变形, 挤压后材料内部形成明显织构, 因此, 为了消除织构可能对计算结果的影响, 在本计算中 n 应包括被计算相在 X 射线衍射结果中出现的所有峰位数^[8]。

只要求出各物相的 I 和 R , 便可利用 (5) 式同时求出对应相的体积分数, 其中 I 可通过 XRD 衍射图谱直接测量得到, R 可通过 (3) 式计算得出, (3) 式中各参数的计算方法如表 2 所示。对于某一待测物相来说, 应将其在 XRD 图谱中出现的所有衍射峰的相关参数均代入表 2 中相应公式进行计算, 然后按 (3) 式计算出此物相的 R 值。

3 实验结果及讨论

图 1 是 304 不锈钢经不同工艺处理后的 X 射线衍射图谱, 其中 1dc 表示经第一道次挤压, 740-1 表示经第一道次挤压后经 $740\text{ }^{\circ}\text{C} + 20\text{min}$ 退火处理, 2dc 表示经退火后第二道次挤压, 740-2 表示第二道次挤压后再经 $740\text{ }^{\circ}\text{C} + 20\text{min}$ 退火处理。

表 2 公式(3)中各参数的计算方法

Table 2 The calculating method of each parameter in eq (3)

$\frac{1}{v^2}$	Firstly calculating the lattice parameters of different crystal planes using Bragg equation and reflection angles, and then figuring out the volume (v) of unit cell using the lattice parameters and the value of $\frac{1}{v^2}$.
$ F ^2$	The value of $ F ^2$ can be equal to $0, 4f^2$ or $16f^2$ according to the different crystal types and different values of h, k, l , where the value of f can be obtained by checking table ^[9] in terms of the atomic number Z and $\sin\theta/\lambda$ is the half reflection angle, λ is the wavelength of X-ray).
p	The value of p of different crystal planes in different crystal systems can be obtained by checking table ^[9] . For example, $p_{(100)} = 6; p_{(110)} = 12; p_{(111)} = 8$ for the cubic crystal system.
$\frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	Obtained by checking table ^[9] according to different values of θ
e^{-2M}	$M = \frac{6h^2}{m_a k \Theta} \left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, where h -Planck's constant; m_a -atomic mass; k -Boltzman constant; Θ -Debye temperature; $x = \frac{\Theta}{T}$, T is the thermodynamic temperature; $\left\{ \frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4} \right\}$ -Debye function, which can be gotten by checking table ^[9] according to different value of x .

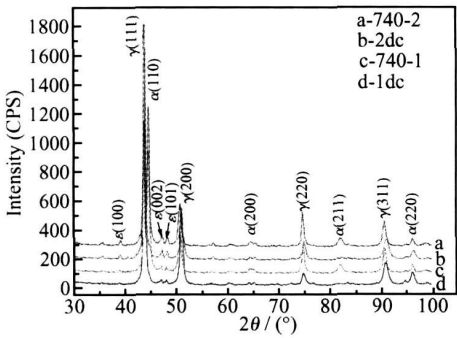


图 1 不同工艺后 304 不锈钢的 X 射线衍射图谱

Fig 1 X-ray diffraction scan of 304 stainless steel after treatment by different techniques

从图 1 可以看出, 经第一道次挤压(图中 d 线)后不锈钢中出现了 α' 和 ε 两种形变诱发马氏体; 经过 740℃+ 20min 退火处理(图中 c 线)后, ε 马氏体峰位没有明显变化, 而 α' 马氏体分别在 (110), (200) 和 (211) 晶面出现了明显峰位; 经第二道次挤压(图中 b 线)后, α' 马氏体在 (110), (200) 和 (211) 晶面的峰位又变弱, 恢复到第一道次的水平; 当第二次挤压并经 740℃+ 20min 退火处理(图中 a 线)后, α' 马氏体在 (110), (200) 和 (211) 晶面的峰位又明显加强, 与 740-1 工艺处理后的水平相当。进一步对比 a, b, c, d 四条射线可以看出, α' 马氏体在 (110), (200) 和 (211) 晶面的峰位只有在两次退火处理后才较明显, 而在经两次挤压后均变得较弱。这可能与挤压后材料内部产生大量微观缺陷, 晶格畸变严重, α' 马氏体在 (110), (200) 和 (211) 晶面处的形变织构较漫散, 而在退火处理后微观缺陷下降, 晶格畸变减弱, α' 马氏体在三个晶面处形成较强的退火织构有关。

图 2a 和图 2b 分别是经第一道次挤压后和经第一次 740℃+ 20min 退火处理后 304 不锈钢的微观结构图。根据文献^[8]及上面对两种马氏体形成机理的分析, 图 2 中成平行带状分布的区域可能为 ε 马氏体形成区(图中 ε 箭头处), 而在两个带状区交叉的地方可能就是 α' 马氏体的形成区(图中 α' 箭头处)。对比图 2a 和图 2b 还可看出, 当经 740℃+ 20min 退火处理后代表 α' 马氏体的交叉区明显减少, 而代表 ε 马氏体的平行带状区减少幅度相对要小。

将以上各种工艺处理后的 304 不锈钢在 X 射线衍射图谱中出现的所有衍射峰都利用来计算相应相的体积百分含量, 并通过(5)式将其定量计算出来, 计算结果如表 3。从表可以看出, 每种工艺处理后 ε 马氏体含量均已超过 15%, 740-2 处理后甚至接近 50%。因此, 如果象组合法那样将 ε 马氏体忽略, 然后计算各物相的百分含量, 其得出的结果与实际情况之间的误差之大就可想而知。将表 3 的结果绘出点图, 如图 3 所示。

由图 3 可以看出, 经第一道次挤压后, 奥氏体含量显著下降, α' 马氏体含量明显增加, ε 马氏体含量有所增加, 但相对较少。经第一次 740℃+ 20min 退火处理后, 奥氏体含量基本不变, 而 α' 马氏体含量显著下降, ε 马氏体含量增加。经第二道次挤压后, 奥氏体含量小幅下降, α' 马氏体和 ε 马氏体含量较 740-1 后有所增加, 但幅度均较小。经第二次 740℃+ 20min 退火处理后, 奥氏体含量继续小幅下降, α' 马氏体含量却继续大幅下降, 而 ε 马氏体含量再继续增加。从总体趋势来看, 随着 1dc \rightarrow 740-1 \rightarrow 2dc \rightarrow 740-2 处理顺序, 304 不锈钢中的奥氏体含量呈下降趋势, 而 α' 马氏体含量

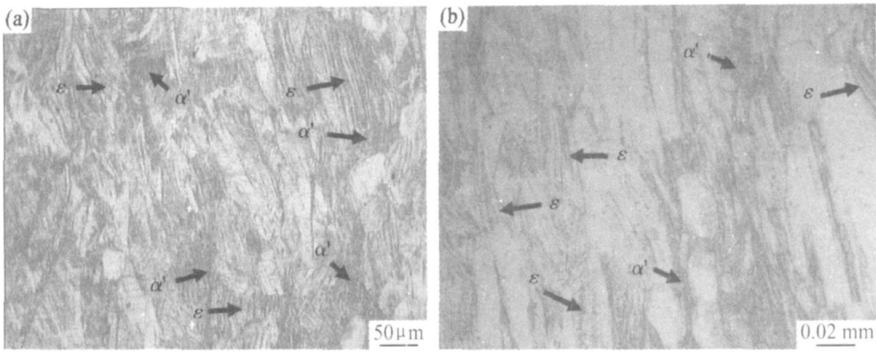


图 2 经第 1 道次挤压和第一次挤压 740℃+ 20m in 退火后的微观形貌
(a) 1dc 后的微观形貌; (b) 740-1 后的微观形貌
Fig 2 Microstructures of 304 stainless steel treated by 1dc and 740-1, respectively
(a) microstructure after 1dc; (b) microstructure after 740-1

表 3 奥氏体(γ)和两种马氏体(α', ε)的体积分数(%)
Table 3 Volume fraction of austenite(γ), α' and ε-martensites(%)

	1dc	740-1	2dc	740-2
γ-austenite	46.0	48.3	41.0	37.5
α'-martensite	38.7	23.0	25.5	14.0
ε-martensite	15.3	28.7	33.5	48.5

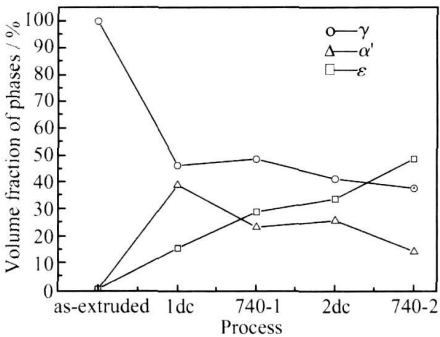


图 3 304 不锈钢中 γ 奥氏体、α' 马氏体
和 ε 马氏体体积含量趋势图马氏体的体积含量变化图
Fig 3 Variation in austenite(γ), α' and ε-martensites
fractions as a function of different treatment

在经第一道次挤压大幅增加后便一直呈下降趋势, 而 ε 马氏体含量一直呈上升趋势。

以上现象可能与 α' 马氏体和 ε 马氏体的形成机制有关。前面提到, α' 马氏体主要在位错堆垛区形成, ε 马氏体主要在层错堆积区形成, 也就是说滑移面附近的大量位错有利于 α' 马氏体形成, 而层错堆积的地方则有利于 ε 马氏体形成。304 不锈钢经第一道次挤压后, 其内部出现大量位错和层错, 但位错密度要大于层错密度, 从而使得 α' 马氏体含量增加较多, 而 ε 马氏体相对较少。当经过第一次 740℃+ 20min 退火处理后, 在不锈钢内发生回复和局部再结晶^[10], 这种回复

和局部再结晶大大降低了位错和层错的密度, 其中位错减少更明显, 因此, α' 马氏体含量降低得也就比 ε 马氏体多。在此过程, 奥氏体基本不受位错或层错的影响, 因此奥氏体含量经退火处理后改变不大。经第二道次挤压后, 不锈钢内部的位错和层错在 740-1 的基础上进一步增加, 因此 α' 马氏体和 ε 马氏体含量均进一步增加, 但由于在第二次挤压过程中材料内部无论是位错还是层错, 其增量已远低于在第一道次挤压过程中的增量, 因此两种马氏体在第二道次挤压后的增量要比第一道次挤压后少得多。第二次退火处理后, 材料内部的位错进一步减少, α' 马氏体含量进一步下降, ε 马氏体含量继续相对上升。

这里值得说明的一点是, 从图 3 来看, 无论经第一次退火处理还是第二次退火处理, ε 马氏体含量均增加, 而根据上述 ε 马氏体的形成机制来看, 经退火处理后其层错密度应下降, ε 马氏体的含量也应随之下降。为什么会出现这种矛盾的现象? 可以这样解释, 以上各物相的定量计算均是相对含量而非绝对含量, 当一种为主的物相含量大幅下降或上升时, 另一种物相含量则会随之上升或下降。在这里, 由于位错的变化较层错要显著, 因此 α' 马氏体含量的增或减少成为此变化过程的主要因素, 而 ε 马氏体的含量成为随动因素, 从而使得 ε 马氏体含量在奥氏体含量变化不大的情况下在相对含量趋势图中表现出一直增加的趋势。

4 结论

(1) 304 不锈钢经第一道次挤压后, 其内部明显出现 α' 和 ε 两种形变诱发马氏体, 且 α' 马氏体含量较 ε 马氏体含量增幅要大。 ε 马氏体主要成平行分布, α' 马氏体主要在一些剪切带的交叉处出现。

(2) 经第一次 740 °C+ 20min 退火处理后, α' 马氏体含量显著下降, ε 马氏体相对上升。经第二道次挤压后, α' 马氏体和 ε 马氏体含量较 740-1 后有所增加, 但增幅比第一道次后要小得多。以上现象与 α' 马氏体主要在滑移面附近的位错堆垛区形成而 ε 马氏体主要在层错堆积区附近形成的形成机理有关。

(3) 经第二次 740 °C+ 20min 退火处理后, α' 马氏体和 ε 马氏体含量的变化趋势与第一次退火处理后相似。

(4) 奥氏体含量只在第一道次挤压后才有显著下降, 后续的等径角挤压和退火处理等工艺对其含量影响均较小。

参考文献

[1] VALIEV R Z , ISLANGALIEV R K, ALEXANDROV I V. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. Progress in Materials Science, 2000, 45: 103- 189.

[2] 高永亮, 杨钢, 王立民, 等. 等通道热挤压变形制备奥氏体不锈钢纳米级组织[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(10): 41- 44.

[3] LECROSIEY F, PINEAU A. Martensitic transformations in-

duced by plastic deformation in the Fe-Ni-C system[J]. Metall Trans, 1972, 3: 387- 396.

[4] MANGONON JR L, THOMAS G. Structure and mechanical properties of tempered martensite and lower bainite in Fe-Ni-Mn-C steels[J]. Metall Trans, 1970, 1: 1587- 1598.

[5] SUZUKI T, KOJIMA H, SUZUKI K, et al. An experimental study of the martensite nucleation and growth in 18/8 stainless steel[J]. Acta Metall, 1977, 25: 1151- 1162.

[6] BROOKS J W, LORETTO M N H, SMALLMAN R E. *In situ* observations of the formation of martensite in stainless steel[J]. Acta metall, 1979, 27: 1829- 1838.

[7] CULLITY B D, STOCK S R. Elements of X-ray diffraction[M]. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 2001.

[8] AMAR K D, DAVID C M, MARTIN C M, et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304. stainless steel by X-ray diffraction[J]. Scripta Materialia, 2004, 50: 1445 - 1449.

[9] 范雄. 金属 X 射线学[M]. 北京: 机械工业出版社, 1988. 159- 176.

[10] 杨钢, 刘正东, 龚志华, 等. 奥氏体不锈钢的组织超细化技术[J]. 钢铁研究学报, 2006, 18(4): 32- 36.

基金项目: 国家自然科学基金(50871041)

收稿日期: 2008-06-18; 修订日期: 2008-08-20

作者简介: 郑志军(1974 —), 男, 讲师, 在职博士, 主要从事纳米材料的制备及性能研究. 联系地址: 广州市五山华南理工大学机械与汽车工程学院(510641). E-mail: zjzheng@scut.edu.cn

(上接第 136 页)
磨料, 加速缸套的磨损。

3 结论

纳米级磺酸盐清净剂产品浊度与其稳定性有着紧密的关系。影响产品浊度的主要因素是产品的基本组成结构及加工处理工艺。组成结构的变化是一种化学控制过程, 通过对高碱度化学反应条件的控制, 可得到满足浊度要求的产品。而加工处理工艺是一种物理控制过程, 通过对加工处理工艺路线的改进, 可以控制产品的质量及性能。

参考文献

[1] 张景河. 现代润滑与燃料添加剂[M]. 北京: 中国石化出版社, 1991. 33- 36.

[2] 姚文钊, 付兴国, 刘雨花, 等. 影响润滑油清净剂产品浊度的因素分析及对策研究[J]. 润滑油, 2007, 22(2): 45- 49.

[3] 黄建彬. 工业气体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 92- 94.

[4] 丁丽芹. 几种镁盐清净剂金属化规律研究[D]. 西安: 西安石油大学硕士学位论文, 2004. 15- 17.

[5] 刘依农, 付兴国, 刘维民. 高碱度烷基水杨酸钙碳酸化反应过程研究[J]. 石油学报, 2000, 16(4): 26- 30.

[6] JEAN-PHILIPPE RPMAN, PIERRE HOORNAERT, DOMINIQUE FAURE, et al. Formation and atructure of carbonate particles in reverse microemulsion[J]. Colloid Interface Sci, 1991, 144(2): 324- 339.

[7] BELLE C, GALLO R, JACQUET F. The overbasing of detergent additives: behaviour of promoters and determination of factors controlling the overbasing reaction[J]. Lubrication Science, 1992, 4(5): 11- 30.

收稿日期: 2008-06-26; 修订日期: 2008-08-18

作者简介: 姚文钊(1969 —), 男, 高级工程师, 主要从事润滑油添加剂的研究工作, 联系地址: 兰州中国石油兰州润滑油研究开发中心(730060). E-mail: ywz@luberdi.com.cn