

超纯铁素体不锈钢热变形过程中的析出行为

高飞¹, 刘振宇², 于福晓¹

(1. 东北大学材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 利用热力模拟实验机及试验轧机研究了添加 Ti, V 的超纯中铬铁素体不锈钢热变形过程中的析出行为变化特点, 并采用热动力学计算及透射电子显微镜观察来表征析出相特征。结果表明: 热变形过程中形成的析出相主要为 TiC, 这与热动力学分析一致。这些析出相的特征与变形温度密切相关, 随着变形温度的降低, 析出相 TiC 尺寸更加细小且分布更加弥散。这主要是由于变形温度降低时扩散速率相对较低, 不利于析出相长大, 而晶体缺陷增加, 形变诱导析出的有效形核位置增加。这一热变形过程中的析出行为变化规律在中试试验条件下得到了验证。

关 键 词: 铁素体不锈钢; 热变形; 析出行为; 热动力学计算; 透射电子显微镜

中图分类号: TG 142.71

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2016)01-0044-05

Precipitation Behavior of Ultra-pure Ferritic Stainless Steel During Hot Deformation

GAO Fei¹, LIU Zhen-yu², YU Fu-xiao¹

(1. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China; 2. State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: GAO Fei, E-mail: gaofei181@aliyun.com)

Abstract: The precipitation behavior of an ultra-pure medium-chromium ferritic stainless steel with addition of Ti and V during hot deformation was studied using a thermomechanical simulator and pilot rolling mill. The characteristic of precipitates was investigated using thermodynamic calculation and transmission electron microscopy. The results showed that TiC is primary precipitate formed during hot deformation, in agreement with the thermodynamic calculation. The characteristic of these precipitates is closely dependent on deformation temperature. The TiC formed during hot deformation at relatively low temperature is finer in size and denser in dispersion than that at high temperature. This can be explained by a combination of the slower diffusion rate associated with the lower deformation temperature which is unfavorable to precipitate growth, and increasing lattice defects due to lower deformation temperature which can generate more nucleation sites for the strain-induced precipitates. This precipitation behavior during hot deformation is confirmed by the pilot rolling experiments.

Key words: ferritic stainless steel; hot deformation; precipitation behavior; thermodynamic calculation; transmission electron microscopy

超纯中铬铁素体不锈钢是一种无镍、低成本不锈钢, 具有较低的热膨胀系数、较高的热导率及良好的耐应力腐蚀性能等优点, 已在厨具、家电、汽车、建筑、装饰和化工等领域得到广泛应用。但其在使用中仍面临高温脆性、对晶间腐蚀敏感、焊

接裂纹倾向较大、室温及低温韧性差和成形性能有待进一步改善等缺点和不足, 这些缺点和不足几乎都与 C, N 含量密切相关^[1-3]。

通过添加 Nb, Ti 等微合金元素, 降低钢中 C, N 间隙原子含量, 抑制富 Cr 析出相(如 Cr₂₃C₆,

收稿日期: 2014-11-26

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2012BAE04B02); 国家自然科学基金资助项目(51271050); 中国博士后科学基金资助项目(2015M581346)。

作者简介: 高飞(1985-), 男, 山西运城人, 东北大学博士后研究人员; 刘振宇(1967-), 男, 内蒙古赤峰人, 东北大学教授, 博士生导师; 于福晓(1965-), 男, 山东乳山人, 东北大学教授, 博士生导师。

Cr₂N 等)的形成,开发出综合性能优异的铁素体不锈钢,并可在部分领域替代奥氏体不锈钢^[1]. 但是,添加这些微合金元素也将导致钢中形成 TiN, TiC 及 NbN 等碳、氮化物. 研究表明^[4-5],析出相对铁素体不锈钢组织、织构及成形性能有着较为明显的影响. 但是,目前关于超纯中铬铁素体不锈钢热变形过程中析出行为的研究很少. 因此,为便于热轧过程中析出相的控制,揭示析出相对铁素体不锈钢组织、织构及成形性能的影响规律,详细系统研究热变形过程中的析出行为演变规律显得尤为重要.

本文以微合金化的超纯铁素体不锈钢为研究材料,利用热力模拟实验机及试验轧机分别进行单道次压缩实验及中试试验并通过热力学计算及透射电子显微镜(TEM)观察,重点研究并探讨了超纯中铬铁素体不锈钢在热变形过程中的析出行为演变规律.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

实验所用的材料为实验室真空感应炉冶炼的添加 Ti, V 的超纯 17% Cr 铁素体不锈钢,主要化学成分(质量分数,%)如表 1 所示. 在 1 200 ℃保温 1 h 后热轧成 12 mm 厚的热轧板并最终加工成 φ8 mm × 15 mm 圆棒.

表 1 实验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the experimental steel (mass fraction) %

C	N	Ti	V	Cr	Si	Mn	Fe
0.006	0.006	0.14	0.11	17.0	0.19	0.25	余量

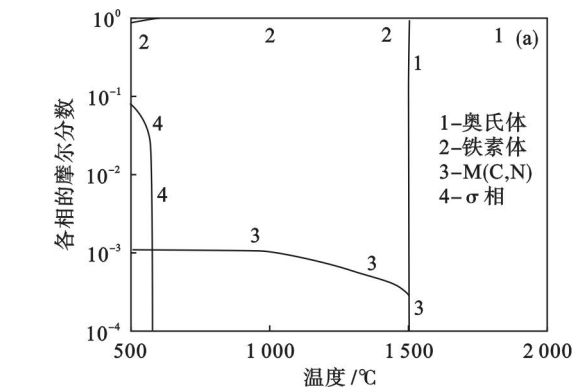


图 1 Thermo - Calc 计算平衡状态时 Fe - Cr - Ti - V - Mn - Si - C - N 体系中相组成及析出相 M(C, N) 中元素含量随温度的变化情况

Fig. 1 Equilibrium phase constituents and elements content of precipitate M(C, N) in the Fe-Cr-Ti-V-C-N system as a function of temperature calculated by Thermo-Calc software

(a)—平衡相图; (b)—析出相 M(C, N) 中元素的物质的量.

1.2 实验方法

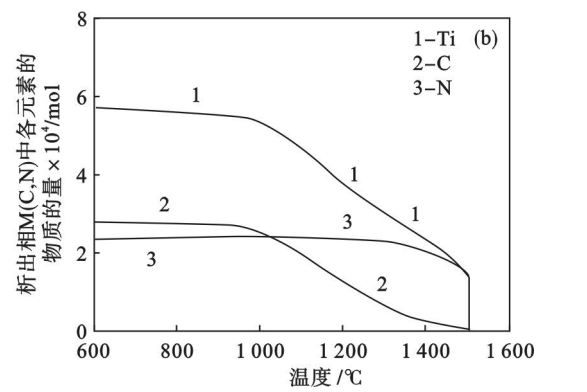
单道次压缩实验是在 MMS300 热力模拟实验机上进行. 样品以 20 ℃·s⁻¹ 加热速度加热至 1 200 ℃,保温 180 s,然后以 10 ℃·s⁻¹ 的速度冷却至变形温度并保温 30 s,使温度均匀、稳定,再以不同的应变速率压缩至真应变为 1.2,在压缩热变形结束后以 30 ℃·s⁻¹ 的速度降温或加热至 900 ℃保温 150 s 后瞬间喷水冷却至室温. 其中,变形温度为 750, 850 和 950 ℃;应变速率 $\dot{\epsilon}$ 为 10 s⁻¹.

金相试样经预磨、抛光和 5 g Cu₂SO₄ + 20 mL HCl + 20 mL H₂O 溶液腐蚀后,采用 ZEISS ULTRA™ 55 型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察组织. 金属薄膜经预磨、冲剪和 8% HClO₄ + 92% C₂H₅OH 电解液双喷减薄后,采用 FEI Tecnai G² F20 型场发射透射电子显微镜观察析出相特征. 其中,采用 EDX, SAD 和 HR - TEM 分析析出相的成分及结构. 在淬火样品上平行于压缩轴方向且距中心 1/4 处观察金相组织和切取金属薄膜. 采用 Thermo - Calc 软件与相应的 Fe 基数据库 TCFe6 以及系统中各相的热力学特征函数进行热力学计算.

2 实验结果及分析

2.1 热力学分析

图 1 示出了利用 Thermo - Calc 计算的平衡状态时 Fe - Cr - Ti - V - Mn - Si - C - N 体系中相组成及析出相 M(C, N) 中各元素含量随温度的变化情况. 由图 1a 可知,在冶炼、浇注到热变形的过程中,实验用添加 Ti, V 的超纯中铬铁素体不锈钢不存在奥氏体 - 铁素体相变,但会形成



M(C, N)等第二相. 由图 1b 可知, 实验用添加 Ti, V 的超纯中铬铁素体不锈钢中形成的 M(C, N)以 Ti 的碳氮化物为主, 虽含有 V 等合金元素, 但这些合金元素在 M(C, N)中的含量与 Ti 相比极少. 在 1 280 °C 到 1 500 °C 温度范围内, 析出相以 TiN 为主; 而在 1 280 °C 以下, 析出相以 TiC 为主, 即在本文研究的热变形过程中 (1 200 ~ 750 °C), 形成的析出相主要为 TiC.

2.2 初始变形显微组织中析出相

将样品加热到 1 200 °C 保温 180 s 并淬火至室温后, 获得实验钢的初始变形组织并采用 SEM 及 TEM 观察组织, 如图 2 所示. 经 SEM 观察发现, 初始变形组织中存在尺寸为 1 ~ 3 μm 的“长方体”析出相. 经 EDX 分析发现, 这些粗大的析出相主要含有 C, N 及 Ti 这 3 种元素, 如图 2a 所示析出相 (C, N 及 Ti 的原子分数分别为 2.85%, 52.83% 及 42.85%), 可确定这些析出相主要为 TiN. 另外, 经 TEM 观察发现, 初始变形组织中并未发现细小的析出相, 如图 2b 所示. 由此可知, 初始变形组织中存在的析出相以粗大 TiN 为主. 这与 2.1 节热动力学分析相一致, 这些析出相主要是在铸锭冶炼时的液态或浇注过程中及铸锭热轧前的保温阶段形成的.

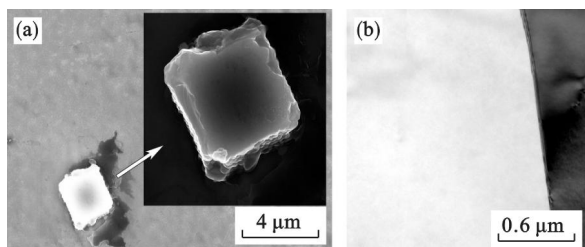


图 2 样品在 1 200 °C 保温 180 s 淬火后组织
Fig. 2 Microstructure formed in the sample quenched after holding at 1 200 °C for 180 s
(a)—SEM; (b)—TEM.

2.3 析出行为的变化规律

将样品加热到 1 200 °C 保温 180 s 再分别冷却至 950, 850 和 750 °C 进行变形并经相同的热处理工艺后, 获得不同变形温度条件下实验钢的组织并观察组织中的析出相. 观察发现, 不同变形温度条件下, 除存在粗大的析出相 TiN 外, 热变形组织中均出现细小析出相, 如图 3 所示. 但是不同工艺条件下这些细小析出相的尺寸、数量及分布均存在较为明显的差异. 在 750 °C 变形后, 组织中析出相的平均尺寸在 10 nm 以下, 且均匀、弥散地分布在基体中, 如图 3a 和 3b 所示. 在 850 °C 变形后, 组织中除形成尺寸为几纳米的析出相外, 还出现尺寸为 20 nm 左右的析出相, 如图 3c 中黑色箭头所指. 在 950 °C 变形后, 以尺寸为 30 nm 及以上的析出相为主, 并存在少量的纳米级析出相. 经 EDX 分析发现, 这些尺寸在 30 nm 及以上的析出相主要含有 C, Ti, Fe 及 Cr 这 4 种元素, 如图 3d 中黑色箭头所指析出相 (C, Ti, Fe 及 Cr 的原子分数分别为 8.31%, 40.21%, 36.14% 及 15.48%). 经 SAD 分析发现 (如图 3e 所示), 图 3d 中黑色箭头所指析出相为 fcc 结构, 晶带轴为 [013], 晶格常数的测量值为 0.435 nm. 最终确定这些尺寸在 30 nm 及以上的析出相为 TiC.

此外, 结合图 3a ~ 3d 中析出相的尺寸、形貌、数量和分布来看, 可以初步判断组织中尺寸在几纳米的析出相为 MC (M 代表 Ti, V 等合金元素) [6-7]. 图 4 示出了图 3 中纳米级析出相的 HR-TEM 图. 经傅里叶变换可知, 基体的晶带轴为 [111], 纳米级析出相为 fcc 结构, 晶带轴为 [011], 晶格常数的测量值为 0.430 nm. 最终, 确定这些细小的纳米级析出相为 TiC. 这与 Yen 等 [8] 采用透射电子显微镜中 EDX 分析的结果相

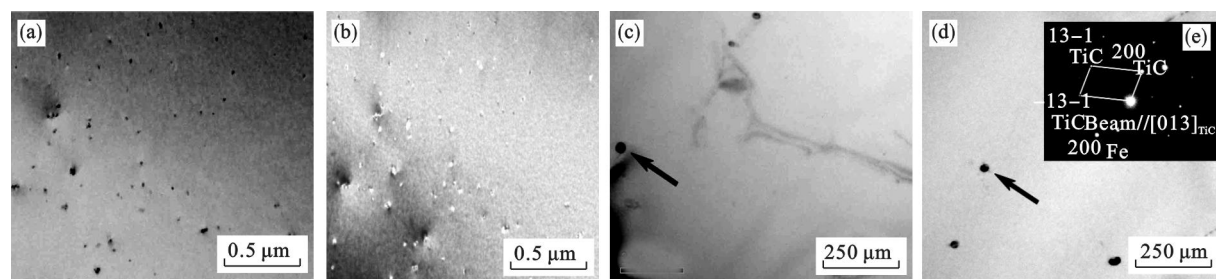


图 3 不同变形温度条件下样品中析出相的 TEM 图像
Fig. 3 TEM images of precipitates formed in the samples deformed at different temperatures

(a)—750 °C; (b)—图 3a 相应的暗场像; (c)—850 °C; (d)—950 °C; (e)—图 3d 中黑色箭头所指析出相的衍射花样.

近, 即在复合添加 Ti, V 的钢中, 碳化物的主要组成为 TiC, V 在碳化物中的含量比 Ti 少很多, 并

且 V 的添加并不会明显改变相应析出相的晶格常数. 由此可知, 在热变形过程中添加 Ti, V 的超

纯中铬铁素体不锈钢中形成的析出相为 Ti 的碳

氮化物且主要为 TiC, 这与热力学分析一致。

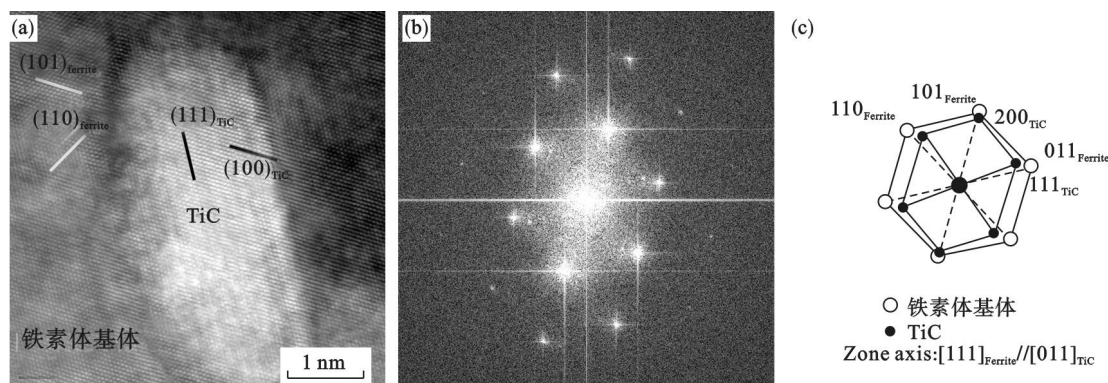


图 4 750 °C 变形试样纳米级析出相的 HR-TEM 图

Fig. 4 HR-TEM image of a nanometer-sized precipitate formed in the sample deformed at the temperature of 750 °C

(a)—纳米级析出相的 HR-TEM 像; (b)—图 4a 的傅里叶变换; (c)—图 4b 的示意图。

还可看出, 这些热变形过程中形成的析出相特征与变形温度密切相关, 随着变形温度的降低, 析出相 TiC 尺寸更加细小且分布更加弥散。由 1.2 节实验方法可知, 这几种研究析出行为的实验工艺的不同之处在于经相同保温温度及时间后分别冷却至 950, 850 和 750 °C 进行变形。与较高变形温度相比, 较低变形温度时, 扩散速率及长大速率相对较低, 不利于析出相长大, 因此析出相尺寸更加细小^[9]; 较低变形温度时动态回复倾向降低, 位错密度及晶体缺陷增加且变形组织细化、晶界数量增加^[10], 这些均为形变诱导析出提供了更多有效形核位置^[6, 11-12], 促进了在此温度范围内析出相的形成, 因此较低温度变形后组织中析出相尺寸更加细小且分布更加弥散。同时, 这几种工艺的热加工温度均处在 950 °C 及以下。由热力学分析和析出相观察可知, 在热变形过程中形成的析出相以 TiC 为主, 即不同工艺条件下组织中析出相特征的差别主要集中在 TiC 上。最终, 导致随变形温度的降低组织中析出相 TiC 的尺寸更加细小且分布更加弥散, 这与图 3a ~ 3d 和图 4 的观察一致。

为进一步验证实验钢的这一析出行为变化规律, 在中试试验条件下设计如下两种热轧工艺: ①高温析出控制工艺: 实验钢坯料在 1 200 °C 保温 1 h 完成均匀化处理后, 在 $\phi 450 \text{ mm} \times 450 \text{ mm}$ 二辊可逆试验轧机上进行热轧, 经 7 道次轧至 5 mm。其中, 粗轧开轧温度为 1 050 °C, 精轧开轧温度为 930 °C, 终轧温度为 860 °C, 且在粗轧完成后利用超快速冷却装置将中间坯水冷至开轧温度后精轧; ②低温析出控制工艺: 实验钢坯料采用与上述相同的均匀化处理工艺、粗轧工艺和压下规程。粗轧完成后, 将中间坯水冷至 800 °C 后进行精

轧并轧至 5 mm, 终轧温度为 730 °C。不同工艺的热轧板均在 900 °C 保温 7 min 完成热轧退火后, 采用场发射透射电子显微镜观察析出相尺寸及分布特征, 如图 5 所示。由图可知, 与高温析出控制工艺相比, 低温析出控制工艺的析出相尺寸细小, 分布弥散。

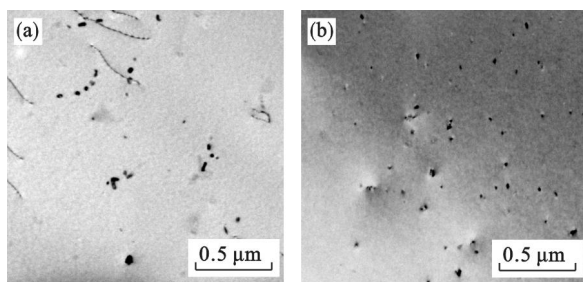


图 5 高温和低温析出控制工艺条件下析出相的 TEM 图像

Fig. 5 TEM images of precipitates formed in the plates at different precipitation controlling processes at high and low temperature

(a)—高温析出控制工艺; (b)—低温析出控制工艺。

为统计分析这两种不同工艺条件下析出相的尺寸分布, 采用图像分析软件对析出相进行定量分析。图 6 为不同工艺条件下析出相尺寸统计分布。由图可知, 在高温析出控制工艺条件下, 析出相尺寸主要集中在 30 ~ 60 nm 之间, 40 nm 左右的析出相具有较大的密度, 析出相平均尺寸大约为 41.6 nm, 密度为 $3.03 \mu\text{m}^{-2}$; 在低温析出控制工艺条件下, 析出相尺寸主要集中在 5 ~ 20 nm 之间, 大尺寸的析出相较少, 析出相平均尺寸大约为 14.2 nm, 密度为 $32.14 \mu\text{m}^{-2}$ 。与高温析出控制工艺相比, 低温析出控制工艺的组织中存在大量尺寸细小的析出相, 这进一步验证了上述实验钢在热变形过程中的析出行为变化规律。

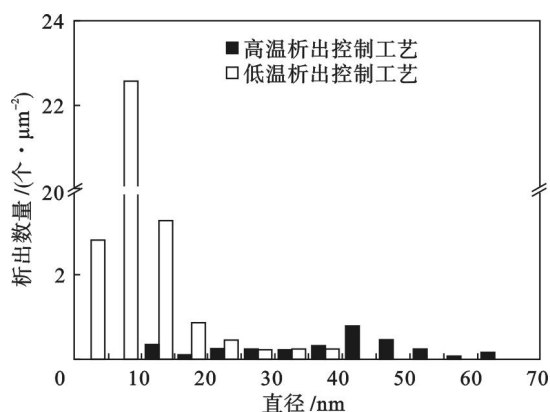


图 6 高温和低温析出控制工艺条件下析出相尺寸统计分布

Fig. 6 Statistical size distribution of precipitates in the plates at different precipitation controlling processes at high and low temperature

3 结 论

1) 添加 Ti, V 的超纯中铬铁素体不锈钢热变形过程中形成的析出相为 Ti 的碳氮化物且主要为 TiC, 这与热动力学分析一致。

2) 热变形过程中形成的析出相特征与变形温度密切相关, 随着变形温度的降低, 析出相 TiC 尺寸更加细小且分布更加弥散。这主要是由于变形温度降低时, 一方面, 扩散速率相对较低, 不利于析出相长大; 另一方面, 晶体缺陷增加、变形组织细化、晶界数量增加, 为形变诱导析出提供了更多有效形核位置。

3) 热变形过程中的析出行为变化规律在中试试验条件下得到了验证。

参考文献:

- [1] 陆世英. 不锈钢概论[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 2007: 56 - 110.
(Lu Shi-ying. Introduction to stainless steel [M]. Beijing: China Science and Technology Press, 2007: 56 - 110.)

- [2] Gao F, Liu Z Y, Liu H T. Toughness under different rolling processes in ultra purified Fe-17wt% Cr alloy steels [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, 567: 141 - 147.
- [3] Gao F, Liu Z Y, Liu H T. Texture evolution and formability under different hot rolling conditions in ultra purified 17% Cr ferritic stainless steels [J]. *Materials Characterization*, 2013, 75: 93 - 100.
- [4] MacDonald W D, Carpenter G J C, Saimoto S. Using strain rate sensitivity measurements to determine phase relations in A430 stainless steel [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 1995, 190 (1/2): 33 - 42.
- [5] Sinclair C W, Mithieux J D, Schmitt J H, et al. Recrystallization of stabilized ferritic stainless steel sheet [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2005, 36 (11): 3205 - 3215.
- [6] Pandit A, Murugaiyan A, Podder A S, et al. Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb-V and Ti-V microalloyed steels [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53 (11): 1309 - 1314.
- [7] Dutta B, Valdes E, Sellars C M. Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb (C, N) in austenite [J]. *Acta Metallurgica et Materialia*, 1992, 40 (4): 653 - 662.
- [8] Yen H W, Chen P Y, Huang C Y, et al. Interphase precipitation of nanometer-sized carbides in a titanium-molybdenum-bearing low-carbon steel [J]. *Acta Materialia*, 2011, 59 (16): 6264 - 6274.
- [9] Pereloma E V, Gazder A A, Jonas J J, et al. Effect of processing schedule on the microstructure and texture of 0.78 wt% Cr extra-low-carbon steel [J]. *ISIJ International*, 2008, 48 (10): 1443 - 1450.
- [10] Gao F, Liu Z Y, Misra R D K, et al. Constitutive modeling and dynamic softening mechanism during hot deformation of an ultra-pure 17% Cr ferritic stainless steel stabilized with Nb [J]. *Metals and Materials International*, 2014, 20 (5): 939 - 951.
- [11] Sun W P, Militaer M, Jonas J J. Strain-induced nucleation of MnS in electrical steels [J]. *Metallurgical Transactions A*, 1992, 23 (3): 821 - 829.
- [12] Hong S G, Kang K B, Park C G. Strain-induced precipitation of NbC in Nb and Nb-Ti microalloyed HSLA steels [J]. *Scripta Materialia*, 2002, 46 (2): 163 - 168.