

文章编号 1004-924X(2013)12-3126-07

微米/纳米复合结构逆转变奥氏体组织控制

武会宾, 武凤娟*, 孙蓟泉, 唐 菽

(北京科技大学 冶金工程研究院, 北京 100083)

摘要:为了控制微米/纳米复合结构逆转变奥氏体组织,研究了冷变形及退火工艺参数对 316L 奥氏体不锈钢逆转变组织和力学性能的影响。首先,对样品进行冷变形;然后,对不同变形量的样品进行退火处理。利用光学显微镜和扫描电镜以不同尺度对样品进行组织观察,通过 X 射线衍射、磁性测量进行组成相分析,利用维氏硬度和单向拉伸试验对样品进行力学性能测试。结果表明:冷变形量为 90% 时,钢中应变诱导马氏体含量接近 71.72%,硬度由原始试样的 193.10 Hv 增加到 475.77 Hv;在 820~870 °C 保温 60 s,退火后可以获得微米/纳米复合结构组织,其中 850 °C 退火后的样品其逆转变奥氏体组织的百分含量为 100%,粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 29.6%,粒径 > 0.5 μm 的约占 70.4%,其抗拉强度可达 959.24 MPa,延伸率为 44.6%,强塑性结合好于原始试样。

关键词:奥氏体不锈钢;应变诱导马氏体;逆转变;晶粒细化

中图分类号: TG142.25 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132112.3126

Structure control of micrometer/nanometer scale reverse transformation austenite

WU Hui-bin, WU Feng-juan*, SUN Ji-quan, TANG Di

(Engineering Research Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

* Corresponding author, E-mail: xiaowufi@163.com

Abstract: To control the micrometer/nanometer scale reverse transformation austenite structure, the effects of cold deformation and annealing parameters on the microstructural development and mechanical properties of the 316 L austenite were investigated. First, the cold deformation was performed for the specimens, and then the specimens with different deformations were annealed. The microstructural evolutions of the specimens were analyzed by using a optical microscope and a scanning electron microscopy, the composed phases of the specimens were researched by a magnetic measurement and X-ray diffraction and their mechanical properties were determined by Vickers hardness method and tensile tests. The results show that the stain-induced martensite is almost 71.72% at 90% cold deformation, and the hardness value increases from 193.10 Hv to 475.77 Hv. The resultant micrometer/nanometer grained steel can be obtained after annealing at 820—870 °C for 60 s and austenite grains with a size greater than 0.5 μm (70.4%) and less than 500 nm (29.6%) can be obtained after annealing at 850 °C for 60 s. Moreover, the specimens are completely reversed to austenite (100%). The resultant

收稿日期: 2013-06-28; 修订日期: 2013-08-05.

基金项目: 国家重大科技专项资助项目 (No. 2011ZX05016-004)

micrometer/nanometer grained steel not only exhibits a high strength level about 959.24 MPa, but also a desirable elongation of about 44.6%.

Key words: austenitic stainless steel; strain-induced martensite; reversion; grain refinement

1 引言

作为常用的生物医学骨骼材料,磷酸钙和生物活性玻璃虽然能够促进骨组织生成,但由于强度偏低,抗弯强度仅在 42~200 MPa,而且易碎,导致其应用受到了限制^[1]。奥氏体不锈钢由于无磁性、耐腐蚀、易成型和具有良好的力学性能已被广泛应用于人工关节等生物医学材料^[2],但其生物相容性仍然明显逊色于磷酸钙和生物活性玻璃。近年来,美国路易斯安那州立大学 Misra 教授研究表明^[3-5],钢中 500 nm 以下的纳米晶粒有利于提高细胞活力促进骨脂蛋白形成,0.5~2 μm 的微米晶粒(超细晶)有利于增强细胞黏着力,刺激代谢活动,这就使得具有微米/纳米复合结构的奥氏体的不锈钢具有比传统的医用粗晶(几微米到几十微米)组织不锈钢具备更好的人体组织相容性。微观组织是决定钢铁材料力学性能的最重要因素之一,在传统钢铁结构材料的发展历程中,为提高力学性能指标,已开发出多种显微组织调控技术^[6-8]。通过组织细化技术可以同时提高钢铁材料的强度和韧性。上世纪 90 年代末到本世纪初,日本、韩国、欧盟、澳大利亚等国家针对铁素体细化极限开展了研究,同期,我国提出了“变形诱导铁素体相变”(DIFT)的理论^[9]。结果表明,如果将铁素体晶粒尺寸从传统的 20 μm 左右细化到 5 μm 左右,碳素结构钢的屈服强度可以从 200 MPa 级提高到 400 MPa 级;将微合金化钢的晶粒尺寸从十几微米细化到 2 μm 左右,屈服强度可以由 400 MPa 级提高到 700 MPa 级。对于中/低温转变的贝氏体/马氏体多相组织,通过细化也可以大幅提高其强度。英国剑桥大学 Bhadeshia 等人基于贝氏体相变理论^[10],设计了一种在 200 °C 以下发生贝氏体转变的高碳钢。由于转变温度低,贝氏体板条尺寸可以细化到纳米级,并且组织中保留高韧性的残余奥氏体,结果使钢的硬度提升至 600 Hv 以上,强度达到 2 500 MPa。我国正在进行的第三期 973 项目“高性能钢的组织调控理论与技术基础研究”就是采用“多

相”、“多尺度”、“亚稳”实现组织的精细调控(M_3 组织),从而达到组织的 Nano 化和强度的 Giga 化^[11]。可见,如果将 316L 不锈钢的组织制备成微米/纳米复合结构,不仅具有良好的生物相容性,而且有望获得良好的强塑性匹配。本论文就如何通过特殊显微组织调控技术获得具有微米/纳米复合结构及其对力学性能的影响展开研究,意在增强其抗拉强度,使其具有比原始试样更好的强塑性结合。

2 实验方法

实验用料为普通 316L 奥氏体不锈钢,各合金元素具体含量(质量分数)为:0.025 C, 0.66 Si, 0.79 Mn, 16.8 Cr, 10.2 Ni, 2.16 Mo, 0.09 N。热轧板材经 1 050 °C/12 min 固溶处理后,初始奥氏体晶粒尺寸为 5~20 μm,如图 1 所示。将固溶处理后的钢板在实验室冷轧机上分别进行变形量为 40%、60%、80%和 90%的冷变形。然后对不同变形量的钢板进行退火处理,退火温度在 700~1 000 °C,保温时间为 60 s。

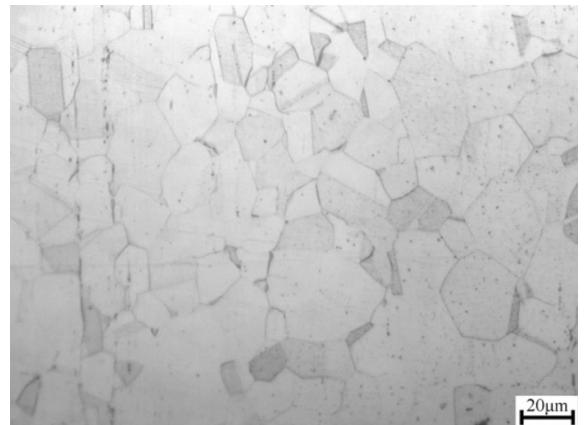


图 1 原始试样金相组织

Fig. 1 Grain structure of as-received coarse-grained sheet

用 Zeiss Axiovert 40MAT 光学显微镜和 ZEISS ULTRA 55 型热场发射扫描电镜在不同尺度下对样品进行组织观察,日本理学 Rigaku DMAX-RB 型 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射仪

(XRD)进行组成相分析(Cu靶),采用美国 Quantum Design 公司生产的 PPMS 综合物性测量系统进行磁性测量。在 15 V 工作电压下用 20% 高氯酸乙醇溶液进行电解抛光^[12],对抛光后的样品进行电子背散射衍射(EBSD)分析。用维式硬度计进行硬度测试,采用 MTS 新三思公司制造的微机电子万能试验机 CMT5105 进行拉伸试验。

3 实验结果及讨论

3.1 冷变形对应变诱导马氏体相变的影响

316L 奥氏体不锈钢变形前后的 XRD 分析如图 2 所示,未经变形的试样只有 3 个奥氏体衍射峰,对应的晶面分别为(200)、(220)和(311),说明经固溶处理后的试样其微观组织几乎全为奥氏体。试样经变形后出现了 2 个新的峰位,为体心立方的马氏体组织,两峰位对应的衍射晶面分别为 bcc 的(200)和(211)。随着变形量的增加,奥氏体衍射峰的强度逐渐降低,马氏体衍射峰的强度逐渐增强,如图 3 所示,经 90% 的冷变形后,应变诱导马氏体的含量接近 71.72%。

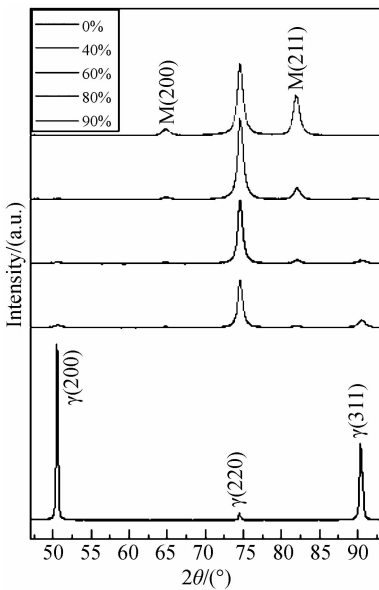


图 2 316L 奥氏体不锈钢冷变形前后的 X 射线衍射图
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of cold rolled 316L stainless steel

由图 4 磁滞回线可知,原始试样几乎无磁性,奥氏体含量接近 100%。随着变形量的增加,饱和磁化强度 M_s 逐渐增大,说明随着变形量的增

加马氏体组织增多。图 3 可知,冷变形让 316L 不锈钢硬度增加,相对较小的冷变形就会产生明显的加工硬化,40% 的变形量就使得硬度从 193.10 Hv 增加到 366.67 Hv,之后的加工硬化速率有所降低,随着变形量从 40% 增加到 80%,硬度的增加近似为一条直线,继续增大变形量到 90% 时,加工硬化速率又有所增加。这不是典型的面心立方金属材料在经过大的冷变形后所表现出来的硬化行为,通常,随着变形量的增加加工硬化速率会逐渐减小,最终趋于 0,而这种硬度的连续增加表明了持续的结构强化。

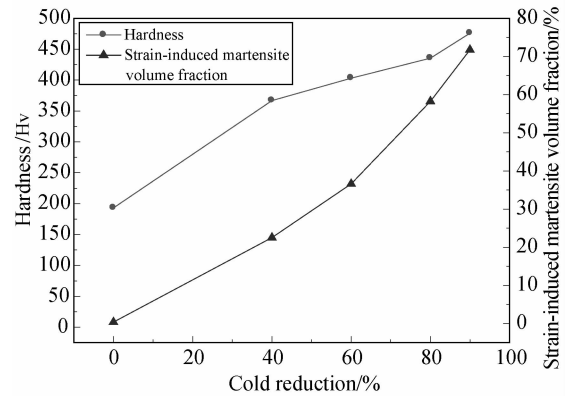


图 3 316L 奥氏体不锈钢冷变形前后应变诱导马氏体百分含量和硬度变化

Fig. 3 Martensite volume fraction and strain hardening of 316L stainless steel subjected to different cold rollings

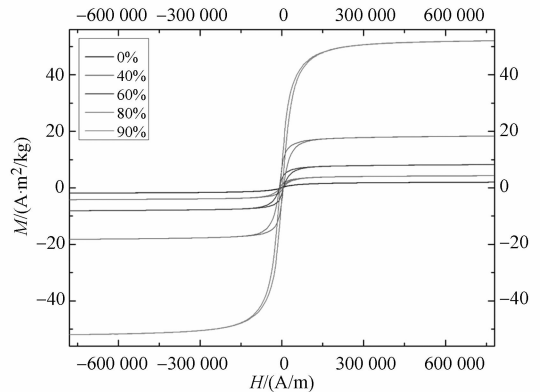


图 4 316L 奥氏体不锈钢经不同冷变形后的磁滞回线
Fig. 4 Magnetic hysteresis loop of 316L stainless steel subjected to different cold rollings

由峰位对应关系并考虑到 316L 中奥氏体可能发生的相变以及其变形后的磁性特征和硬度的

增加可以判定, 316L 不锈钢经过变形出现的新峰亦为体心立方结构的马氏体衍射峰, 并且随着变形量的增加, 应变诱导马氏体含量不断增加。如图 5 所示, 随着变形量的增大, 其变形组织中形变孪晶不断的增多, 晶粒的变形程度和组织缺陷增大, 明显看出晶粒沿着轧制方向伸长, 晶粒呈现扁平形或长条形。变形量越大, 晶粒伸长的程度越显著。当变形量增加到一定程度时, 晶界变得模糊不清, 各个晶粒难以辨认, 呈纤维组织。

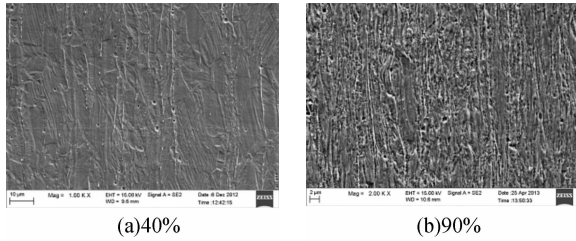


图 5 冷变形后的微观组织
Fig. 5 Grain structure

3.2 退火过程中奥氏体的逆转变

不同的微观结构与逆转变动力学有关, 而逆转变动力学又与冷变形量有关。冷变形使得亚稳态的奥氏体相转变为马氏体, 在冷变形过程中大变形可以使应变诱导产生的板条状马氏体结构优先得到破坏, 细化了组织, 细晶组织存在较多晶界, 而晶界又是再结晶形核的有利位置, 这就意味着大变形对逆转变奥氏体晶粒的细化有利。取变形量为 90% 的试样进行退火实验。XRD 分析如图 6 所示, 图中曲线反映了试样在不同退火温度下, 经 60 s 保温处理后奥氏体组织含量的变化。随着退火温度升高, 逆转变奥氏体的含量不断增加。经 750 °C、60 s 退火处理后, 奥氏体含量大约为 63.29%, 经 800 °C、60 s 退火处理后, 逆转变奥氏体含量约为 73.63%, 退火温度增加到 820 °C 时, 奥氏体含量接近 93.79%。在 850 °C, 保温 60 s 后, 不锈钢中奥氏体组织的含量达到 100%。

变形量为 90% 的试样, 在不同退火条件下处理后的微观组织如图 7 所示。大变形试样提供了高的形核率, 从而在随后的退火过程中产生了更多的奥氏体晶粒。表 1 为经不同退火处理后所得奥氏体晶粒尺寸的分布情况。经 800 °C、60 s 退火处理后, 粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 37.87%, 粒径 > 0.5 μm 的晶粒约占 62.13%。经 820 °C、60 s 退火处理后, 粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 35.06%,

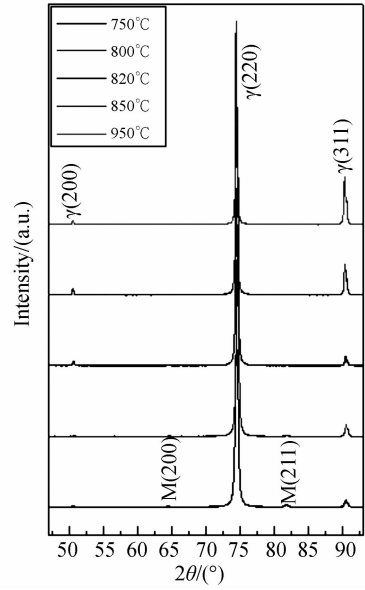


图 6 变形量为 90% 的试样经不同退火温度处理后的 X 射线衍射图

Fig. 6 X-ray diffraction patterns of 90% cold-rolled sheet after reversion annealing at different temperatures

粒径 > 0.5 μm 的晶粒约占 64.94%, 由图 7(a) 可知, 与原始试样奥氏体晶粒相比, 组织明显细化, 此微观结构是微米/纳米逆转变奥氏体晶粒的复合组织, 这些粗大的奥氏体晶粒在冷变形中没有转变为马氏体的晶粒, 在退火过程中, 微观结构的转变主要与新的细小奥氏体晶粒的发展有关, 一些新的细小晶粒几乎是等轴的, 这改变了冷变形过程中形成的板条状形态结构, 新细小奥氏体晶粒的形成是逆转变的结果。经 850 °C、60 s 退火处理后, 粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 29.60%, 粒径 > 0.5 μm 的晶粒约占 70.4%, 与 820 °C 退火处理的组织相比, 晶粒长大不明显, 并且经 850 °C 退火后, 应变诱导马氏体完全逆转变为奥氏体组织。经 870 °C、60 s 退火处理后, 粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 26.72%, 粒径 > 0.5 μm 的晶粒约占 73.28%, 如图 7(c) 所示, 与 850 °C 相比, 微观组织无显著粗化。当退火温度为 900 °C 时, 晶粒开始长大, 粒径 > 0.5 μm 的晶粒达 77.6%, 由此可见, 经冷变形后的组织在一个很窄的温度范围内就可以通过切变逆转变获得晶粒尺寸较小的微观组织。随着温度的升高, 扩散逆转变就会出现, 晶粒的尺寸也会增加。在经 950 °C、60 s 退火处理后, 粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 17.21%, 粒径 > 0.5

μm 的晶粒约占 82.79%，如图 7(d) 所示，晶粒明显长大。在应变诱导马氏体逆转变为奥氏体的过程中，退火温度要尽可能的低，这样就可以抑制晶粒的长大。综合逆转变奥氏体百分含量与奥氏体晶粒尺寸两方面考虑，退火温度在 820~870 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 60 s 后得到组织即为实验所要获得的微米/纳米复合结构组织。850 $^{\circ}\text{C}$ 、60 s 退火处理为实验最优方案。

表 1 退火温度对晶粒尺寸的影响(保温 60 s)

Tab.1 Effect of annealing temperatures on grain size

$t/^{\circ}\text{C}$	$d \leq 0.5 \mu\text{m}$	$0.5 \mu\text{m} < d \leq 1.0 \mu\text{m}$	$d > 1.0 \mu\text{m}$
	/%	/%	/%
800	37.87	36.06	26.07
820	35.06	34.79	30.15
850	29.06	31.15	39.25
870	26.72	31.15	42.13
900	22.40	25.44	52.17
950	17.21	16.02	66.77

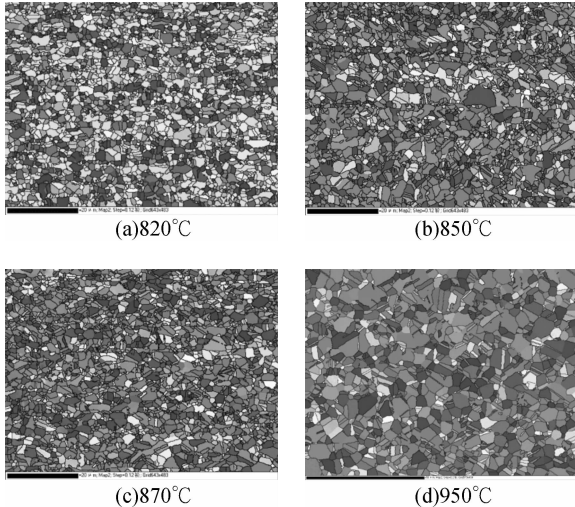


图 7 90% 变形量试样在不同温度退火后的微观组织(60 s)
Fig.7 Grain structure of 90% cold-rolled sheet after reversion annealing at different temperatures (SEM-EBSD)

3.3 力学性能

如图 8 所示，不同退火温度下试样的硬度随退火温度的增加而降低。硬度的改变可能与位错密度和应变诱导马氏体，以及逆转变奥氏体晶粒

的尺寸有关。经变形量为 90% 的冷变形后，试样的硬度为 475.77 Hv，在退火温度 ≤ 750 $^{\circ}\text{C}$ 时硬度降低速率较小。退火温度为由 800 增加到 820 $^{\circ}\text{C}$ 时，硬度降低速率最快，由 800 $^{\circ}\text{C}$ 的 348.7 Hv 降到 820 $^{\circ}\text{C}$ 的 256.13 Hv，经 820 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后，应变诱导马氏体已基本消除。退火温度在 820~870 $^{\circ}\text{C}$ 时，硬度变化不明显，这是因为在此温度内，微观组织结构变化不大，基本完全再结晶，晶粒没有明显长大。随着退火温度的升高，硬度进一步降低，这是由于随着温度的升高，奥氏体晶粒长大，位错密度降低所致。

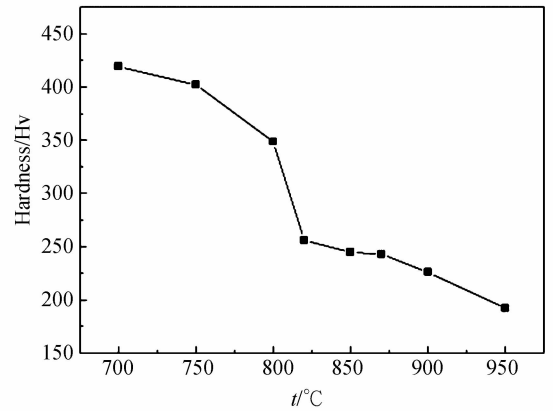


图 8 变形量为 90% 的试样在不同温度下退火后的硬度变化

Fig.8 Strain hardening of 90% cold-rolled sheet after reversion annealing at different temperatures

变形量为 90% 的 316L 奥氏体不锈钢试样，在不同退火温度下，保温 60 s 后的力学性能如图 9 所示。随着退火温度的升高，抗拉强度逐渐减小，延伸率逐渐增大。退火温度为 750、800 $^{\circ}\text{C}$ 时，延伸率较小，仍存在加工硬化，与冷变形后的微观组织相比，组织结构变化不大，仍存在大量孪晶、马氏体及位错，因此力学性能变化不大。经 820 $^{\circ}\text{C}$ 退火处理后，延伸率急剧增大，力学性能明显提高，强塑积由 800 $^{\circ}\text{C}$ 的 16 340.17 增加到 41 000.8 $\text{MPa} \cdot \%$ ，这是因为随着退火温度的升高组织缺陷进一步消除，820 $^{\circ}\text{C}$ 、60 s 的退火处理，使得奥氏体百分含量接近 93.79%，此时再结晶后的晶粒尺寸较小，在延伸率增加的同时仍有较高的抗拉强度。当退火温度增加到 850 $^{\circ}\text{C}$ 时，力学性能进一步提高，强塑积达到 42 782.1 MPa

·%,经此温度退火处理后,应变诱导马氏体已完全逆转变为奥氏体组织,与 820 °C 相比,晶粒尺寸变化较小,该类组织的 316L 奥氏体不锈钢具有比原始试样更好的强塑性结合,其抗拉强度可达 959.24 MPa,延伸率为 44.6%,而原始试样的抗拉强度仅为 664.4 MPa,延伸率为 57.5%,原始试样的奥氏体晶粒尺寸为 5~20 μm ,而经 90%冷变形和 850 °C、60 s 退火处理后,粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 29.60%,粒径 >1.0 μm 的晶粒约占 39.25%,是纳米微米晶粒的复合组织。经 870 °C、60 s 退火处理后,晶粒无显著粗化,延伸率增加的同时,抗拉强度降低不明显,仍具有较高的力学性能。显微组织是决定钢铁材料力学性能的最重要因素之一,通过晶粒细化既可以提高 316L 奥氏体不锈钢的强度,还可以具有较好的塑性。如

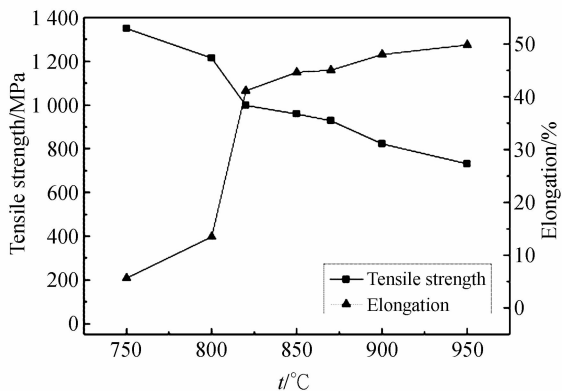


图 9 变形量为 90% 的试样在不同温度下退火后的力学性能变化

Fig. 9 Mechanical properties of 90% cold-rolled sheet after reversion annealing at different temperatures

图 9 中曲线所示,随着退火温度的进一步升高,微观组织发生了二次再结晶,部分晶粒异常长大,抗拉强度明显降低,当温度增加到 950 °C 时,晶粒已显著粗化,原始试样的强塑积为 38 203 MPa·%,而经 950 °C 退火处理后的试样只有 36 421.6 MPa·%,与原始试样的微观组织相比,950 °C 退火后的显微组织在晶粒长大的同时,晶粒之间尺寸差别显著增大,以及少量碳化物沿晶界的析出,使得试样的综合力学性能降低。

4 结 论

本文对逆转变奥氏体组织进行了冷变形和退火处理,结果表明,冷变形量越大,316L 奥氏体不锈钢应变诱导马氏体含量越多,马氏体衍射峰强度越高,饱和磁化强度 M_s 越大。变形量达到 90% 时,应变诱导马氏体含量约为 71.72%,晶粒沿变形方向伸长,存在大量的形变孪晶、板条状马氏体和高密度位错,样品硬度由 193.10 增加到 475.77 Hv。

316L 奥氏体不锈钢经过 90% 冷变形后,在 820~870 °C 保温 60 s 退火后可以获得微米/纳米复合结构组织。经 850 °C 退火处理后的样品,不锈钢中奥氏体组织的百分含量接近 100%,粒径 ≤ 500 nm 的晶粒占 29.60%,粒径 >0.5 μm 的晶粒约占 70.4%,抗拉强度可达 959.24 MPa,延伸率为 44.6%,具有比原始试样更好的强塑性结合。当退火温度低于 820 °C 时,组织尚未发生完全再结晶,延伸率较小,仍存在加工硬化;退火温度高于 870 °C 后,晶粒长大趋势明显,力学性能降低。

参考文献:

- [1] MALI S, MISRA R D K, SOMANI M C, *et al.*. Biomimetic nanostructured coatings on nano-grained/ultrafine-grained substrate: Microstructure, surface adhesion strength, and biosolubility [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29: 2417-2427.
- [2] MISRA R D K, THEIN H W W, PESACRETA T C, *et al.*. Biological significance of nanograined/ultrafine-grained structures: Interaction with fibroblasts [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6 (8): 3339-

3348.

- [3] MISRA R D K, THEIN-HAN W W, MALI S A, *et al.*. Cellular activity of bioactive nanograined/ultrafine-grained materials [J]. *Acta Biomaterialia*, 2010, 6 (7): 2826-2835.
- [4] VENKATSURYA P K C, THEIN-HAN W W, MISRA R D K, *et al.*. Advancing nanograined/ultrafine-grained structures for metal implant technology: Interplay between grooving of nano/ultrafine grains and cellular response [J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30 (7): 1050-1059.

- [5] MISRA R D K, RAVI KUMAR B, SOMANIB M, *et al.*. Deformation processes during tensile straining of ultrafine/nanograined structures formed by reversion in metastable austenitic steels[J]. *Scripta Materialia*, 2008, 59(1): 79-82.
- [6] HWANG B, LEE C G. Influence of thermomechanical processing and heat treatments on tensile and Charpy impact properties of B and Cu bearing high-strength low-alloy steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527(16-17): 4341-4346.
- [7] MUSZKA K, HODGSON P D, MAJTA J. Study of the effect of grain size on the dynamic mechanical properties of microalloyed steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2009, 500(1-2): 25-33.
- [8] YAKUBSTSOV I A, PORUKS P, BOYD J D. Microstructure and mechanical properties of bainitic low carbon high strength plate steels [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2008, 480(1-2): 109-116.
- [9] WENG Y Q. Achievements of N. G. Steels program in China [C]. *Proceedings of Second International Conference on Advanced Structural Steels, Shanghai*, 2004: 1-14.
- [10] GARCIA M C, CABALLERO F G, BHADESHIA H K D H. Development of hard bainite [J]. *ISIJ International*, 2003, 43(8): 1238-1243.
- [11] 翁宇庆, 杨才福, 尚成嘉. 低合金钢在中国的发展现状与趋势[J]. 钢铁, 2011, 46(9): 6-15.
WENG Y Q, YANG C F, SHANG CH J. State of the art and development trends of HSLA steels in china [J]. *Iron and steel*, 2011, 46(9): 6-15. (in Chinese)
- [12] FOROUZAN F, NAJAFIZADEH A, KERMANPUR A, *et al.*. Production of nano/submicron grained AISI 304L stainless steel through the martensite reversion process [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2010, 527 (27-28): 7334-7339.

作者简介:



武会宾(1977—),男,河北藁城人,博士,副研究员,2005年于北京科技大学获博士学位,主要从事金属材料研发与性能优化技术、材料加工新工艺新技术方面的研究。E-mail: huibinwu@163.com



武凤娟(1986—),女,山东临沂人,硕士研究生,2011年于济南大学获得学士学位,主要从事金属材料研发、材料加工新工艺新技术方面的研究。E-mail: xiaowufj@163.com



唐 荻(1955—),男,北京人,博士,教授,1993~1994年德国斯图加特大学访问学者,1999年德国亚琛工业大学访问学者,主要从事金属材料加工技术、金属材料研发与性能优化技术、金属材料加工工程的工艺控制技术与模拟仿真技术等方面的研究。E-mail: tangdi@ncrcar.ustb.edu.cn

导师简介:



孙菊泉(1959—),男,吉林怀德人,博士,教授,1988年、2000年于燕山大学分别获得硕士、博士学位,主要从事轧制工艺及轧件的组织性能控制、材料成形过程中的数值模拟等方面的研究。E-mail: sunjq@ustb.edu.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)