

304L 不锈钢形变诱导马氏体的 X 射线衍射分析

董登超, 张珂, 吴园园, 胡显军

(江苏省(沙钢)钢铁研究院 江苏 张家港 215625)

摘要:为准确测定 304L 奥氏体不锈钢中形变诱导马氏体的含量,更好地解释该材料中形变诱导马氏体相变机制,使用 X 射线衍射法对一系列形变后的奥氏体不锈钢样品进行研究,采用 Rietveld 全谱拟合法对各物相含量进行分析,并与传统的直接对比法、 K 值法进行比较,该法能最大限度克服传统方法的缺点。分析结果显示 304L 奥氏体不锈钢形变过程中会发生 α' 和 ε 马氏体相变,且低温形变会加速奥氏体不锈钢中奥氏体相向马氏体相的转变。

关键词:奥氏体不锈钢;形变诱导马氏体;Rietveld 全谱拟合法;直接对比法; K 值法

中图分类号: TG115.22*2; TG142.71; TG111; TM930.12 文献标志码: A 文章编号: 1674-5124(2014)06-0031-04

Determinate deformation-induced martensite content in 304L stainless steel with X-ray diffraction

DONG Deng-chao, ZHANG Ke, WU Yuan-yuan, HU Xian-jun

(Institute of Research of Iron and Steel in Jiangsu Province, Sha-Steel Co., Ltd. Zhangjiagang 215625, China)

Abstract: In order to accurately determinate the deformation-induced martensite content in 304L austenite stainless steel and better explain the phase transformation mechanism, XRD was employed to investigate a series of deformed samples, and Rietveld method was adopted to analyze the martensite content. And also the method was compared with the traditional direct comparison method and K -value method. It can be concluded that the defects of traditional methods could be modified by Rietveld method. The results show that γ -austenite would be transformed into α' -martensite and ε -martensite under deformation and lower temperature could accelerate the phase transformation.

Keywords: austenite stainless steel; deformation-induced martensite; Rietveld method; direct comparison method; K -value method

0 引言

在一定条件下,奥氏体不锈钢在塑性变形时会发生奥氏体向马氏体的转变,这种由形变诱发产生的马氏体称为形变诱导马氏体^[1]。这类相变可能会促使奥氏体不锈钢的强度和塑性变化,影响钢的塑性成形能力和加工硬化行为^[2]。此外,形变诱导相变的方法还可以有效地提高超细晶奥氏体钢的塑性,也可作为一种有效的晶粒细化方式^[3]。同时,形变诱导相变还应用于形状记忆合金^[4]。为进一步理解奥氏体不

锈钢形变诱导相变的机制,对 ε 马氏体和 α' 马氏体的含量进行定量分析是很有必要的。

在测定钢中形变诱导马氏体含量时,现有的文献报道^[3-5]多采用 Amar 推荐的 XRD 直接对比法^[6]进行人工计算,工作量较大,效率较低;或者采用铁素体仪(磁性检测法)^[5,7]对马氏体含量进行测定,不能对 α' 马氏体、 ε 马氏体相进行有效区分,仅能得到全部马氏体相的总量。在相关的研究工作中,未见应用 Rietveld 全谱拟合法对钢中形变诱导马氏体含量进行测定的报道。

本文分别采用 X 射线衍射直接对比法、 K 值法、Rietveld 全谱拟合法对不同形变量下 304L 不锈钢中

收稿日期:2014-03-19;收到修改稿日期:2014-05-07

作者简介:董登超(1984-),男,贵州黔西县人,助理工程师,主要从事钢铁材料结构表征工作。

各相的含量进行分析,比较3种分析方法的优缺点;同时,对材料中形变诱导相变机制进行了初步分析。

1 试样制备与试验方法

1.1 试样制备

取304L奥氏体不锈钢样品10个进行磨抛,原材料均为6.5mm厚热轧板。1#~5#样品取自室温拉伸试验后的试样,名义应变量为3.5%、6%、10%、15%、18%。6#~10#样品取自-196℃低温拉伸试验后的试样,名义应变量为3.5%、6%、10%、15%、18%。

1.2 试验方法

仪器型号:理学D/max-2500/PC型X射线衍射仪。实验参数:靶材为Cu靶;管压为40kV;管流为150mA; 2θ 测量范围为 $10^\circ\sim 100^\circ$;扫描方式为连续扫描;步宽为 0.01° ;扫描速度为 $0.4^\circ/\text{min}$;DS/SS(发散狭缝/防扩散狭缝)为 1° ;RS(接收狭缝)为0.3mm。

1.2.1 直接对比法试验

利用Amar推荐的方法计算奥氏体或马氏体的含量。该方法首先需要计算各相每一衍射峰的积分强度,再通过查表计算出R值,最后代入公式求得样品中某相的体积分数。

1.2.2 K值法试验

选择公认的参考物质*c*和纯*j*相物质,将它们按质量1:1的比例进行混合,则*j*相的参比强度可以用混合物的衍射强度比来表示,即

$$K_j = I_j / I_c \quad (1)$$

当试样由多相组成,且各相均为晶体材料时,其中*j*相的质量分数可以由式(2)计算得出。

$$\omega_j = (I_j / K_j) / \sum_{j=1}^n (I_j / K_j) \quad (2)$$

式(2)中各物相的参比强度由相同参考物质计算得出^[8]。本次实验中,参比强度*K*值均来源于JCPDF卡片,分析软件为仪器自带的PDXL物相分析软件(1.0.5.2版)。

1.2.3 Rietveld全谱拟合法试验

全谱拟合定量分析法是基于衍射空间散射量恒定的原理进行物相分析的一种方法。首先以一个晶体结构模型为基础,计算出理论的衍射谱,并与实测谱进行比较,不断地对结构模型、结构参数和峰形参数等进行调整修改,整个过程针对全部衍射峰进行,最终使计算谱与实测谱的差值最小,达到拟合的目的^[9]。本次实验采用Maud软件(1.53版)进行Rietveld全谱拟合法定量分析。

2 试验结果与讨论

2.1 直接对比法

图1为形变后5#样品304L奥氏体不锈钢衍

射谱图,可见 $\varepsilon(002)$ 和 $\alpha'(110)$ 衍射峰重叠, $\varepsilon(110)$ 和 $\gamma(220)$ 衍射峰重叠,其中 $\varepsilon(002)$ 、 $\varepsilon(110)$ 为 ε 马氏体的次强峰和第4强峰, $\alpha'(110)$ 为 α' 马氏体的最强峰, $\gamma(220)$ 为 γ 奥氏体的第3强峰。应用直接对比法进行定量分析时,将重叠的衍射峰 $\varepsilon(002)$ 和 $\varepsilon(110)$ 峰的强度忽略,则会导致分析结果存在较大误差,且该方法计算过程复杂,工作量大,不适用于大量数据的处理分析。

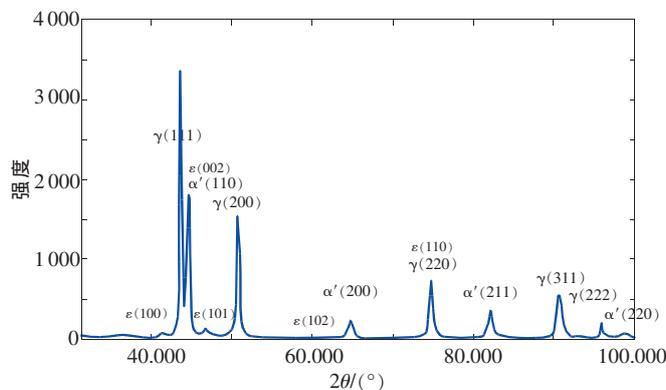


图1 形变后5#304L奥氏体不锈钢衍射谱图

2.2 K值法

由图2可见,实际物相(物相3)与现有卡片库中的 ε 马氏体的峰位有一定差别,说明形变后样品中 ε 马氏体的晶胞参数相比理论值有一定变化。PDXL软件分析时采用的是前人测得的*K*值,该值与实际物相的*K*值一般会有差别,而且,该方法也不能消除峰重叠、择优取向对测量结果的影响。因此,*K*值法对于多数块状样品的分析来说,只能作为一种半定量分析方法。

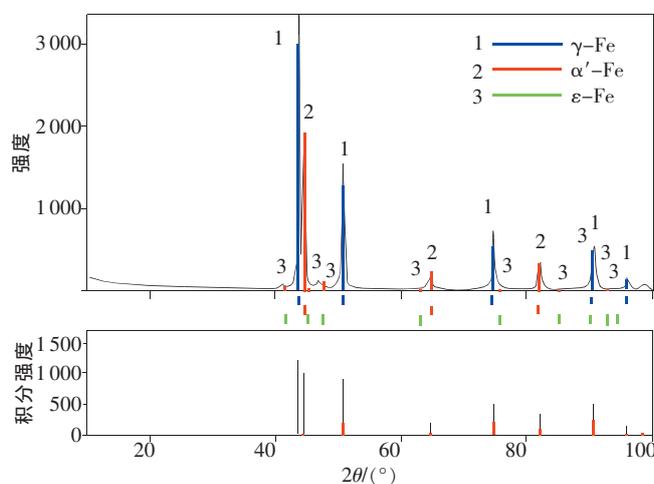


图2 5#样品K值法物相分析衍射谱图

2.3 Rietveld全谱拟合法

Rietveld全谱拟合法充分利用了X射线在整个

物质散射空间的散射总量,能够在一定程度上进行择优取向、晶胞参数等校正,整个分析过程由软件完成,工作效率较高。

应用 Maud 软件进行全谱拟合分析时,目前可找到的 ε 马氏体结构文件与实际情况也相差较大,如图 3(a) 标记所示。以 10# 样品为例进行全谱拟合分析,理论的晶体结构与实验谱图的峰位对应性较差,结构文件的晶胞参数为 $a=b=2.473\text{\AA}$, $c=3.962\text{\AA}$ ($\text{\AA}=10^{-10}\text{m}$),实际样品的 ε 马氏体峰位相对于计算峰位有向左的位移,如 $\varepsilon(100)$ 及 $\varepsilon(101)$ 衍射峰(下标 c 表示该峰为计算谱的峰,下标 o 表示该峰为实测谱的峰)。此时,可通过晶胞参数的调整使得计算谱与实验谱的峰位匹配较好,如图 3(b) 所示,调整后, ε 马氏体的晶胞参数变为 $a=b=2.538\text{\AA}$, $c=4.126\text{\AA}$,说明形变后 ε 马氏体晶格发生一定的畸变,这也是应用 K 值法不能准确分析出 ε 马氏体含量的重要原因。经多次拟合后,最终得到的计算谱与实验谱的强度和峰位都能很好地匹配,如图 4 所示,可见,应用该法分析得出的 ε 马氏体含量更为准确可靠。

2.4 结果对比分析

直接对比法、 K 值法和全谱拟合法 3 种分析方法得出的结果如表 1 所示,其中 1#~5# 为室温拉伸后的样品,6#~10# 为低温拉伸后的样品,两组样品经过的形变过程相同。由表中数据可见,直接对比法和 K 值法测得的 γ 奥氏体含量比较一致,而 α' 马氏体含量与 ε 马氏体含量波动较大。这是因为两种方法的测量原理比较接近,都主要考虑衍射强度与物相含量的比例关系。在测定高含量物相时,重叠峰等因素对计算峰积分强度的影响所占比重较小,而测定低含量物相时,相关影响所占的比重就会变大,最终引起较大的测量误差。Rietveld 全谱拟合法则充分考虑了多种影响因素,因此,虽然分析结果与前两种方法相比有一些差别,但结果更为合理可信。

比较发现,XRD 实际峰形的变化与表 1 中两组样品的全谱拟合结果一致,也能证明拟合结果的正确性。马氏体相变行为可从 XRD 实验谱图中体现。图 5(a) 为室温拉伸后样品的 XRD 谱图,1#~5# 样品(名义应变量从 3.5%~18%) $\alpha'(110)$ 、 $\alpha'(211)$ 、 $\alpha'(200)$ 三强峰的峰强逐步增加,说明 α' 马氏体含量越来越高;图 5(b) 为低温拉伸后样品的 XRD 谱图,随着名义应变量的增加(3.5%~18%) α' 马氏体含量也迅速增加。

将全谱拟合计算得到的室温拉伸以及低温拉伸诱发的 α' 和 ε 马氏体量进行对比分析,结果见图 6。可见,室温拉伸及低温拉伸应变量 3.5%~18% 的样品,

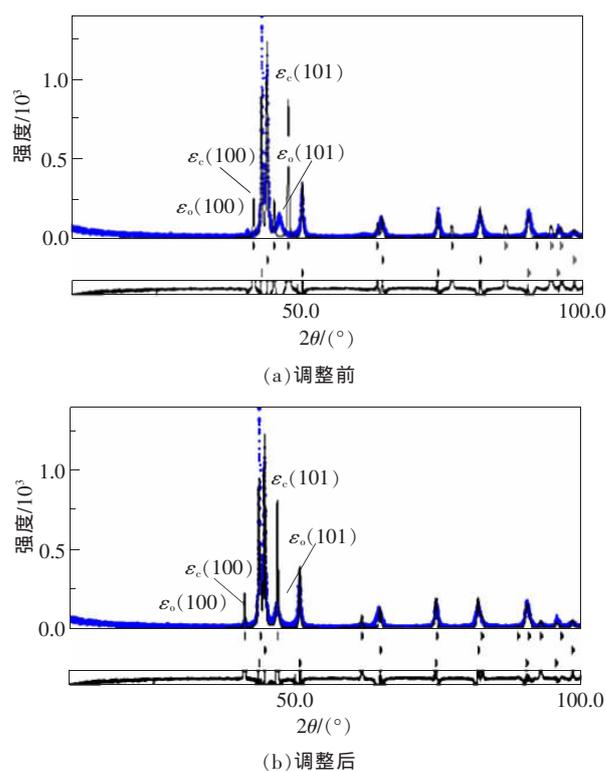


图3 ε 马氏体计算谱与实际衍射谱的峰位比较

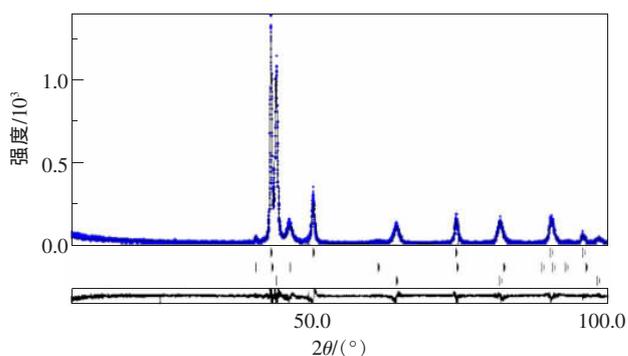


图4 最终计算谱与拟合谱峰形对比

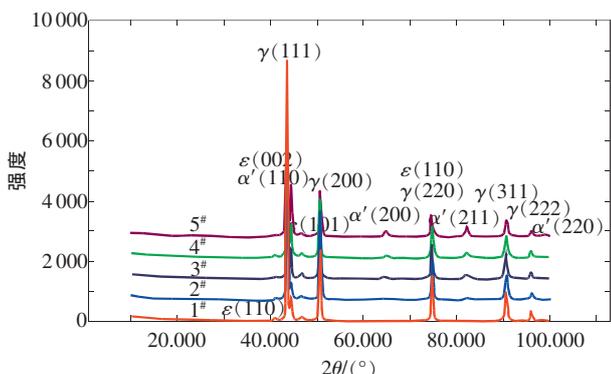
α' 马氏体含量均增加,但低温拉伸后的 α' 马氏体增加较多,这是由于室温拉伸时仅有形变诱导的贡献,而低温拉伸时形变诱导和热诱导共同作用。室温拉伸和低温拉伸后的样品中 ε 马氏体含量随着形变量的增加先增加后减少,这与文献^[6,10]报道一致。但由于本文实验采用的拉伸应变量有限,未能观察到文献中提到的 α' 马氏体积累到一定程度后 ε 马氏体下降直至消失的现象。另外,室温拉伸时应变量 3.5% 的 1# 样品中 ε 马氏体含量结果异常,可能是由于样品中的织构引起。

3 结束语

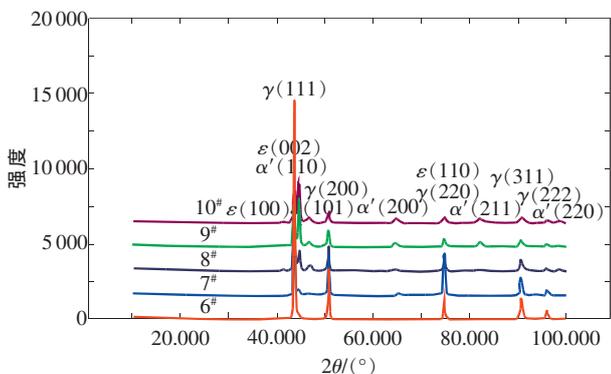
1) 直接对比法分析过程可控,但工作量大,不能消除重叠峰对检测准确度的影响;应用 K 值法分析

表1 不同分析方法测定的304L奥氏体不锈钢物相含量

		%									
样品编号		1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]
奥氏体 (γ -Fe)	直接对比法	91.0	91.3	82.8	81.6	68.0	96.7	89.6	71.2	51.9	48.5
	K值法	87.5	90.1	84.3	78.0	69.2	96.8	89.6	73.2	57.4	50.7
	Rietveld法	87.7	91.8	79.4	75.6	66.8	96.8	90.5	63.0	44.6	38.9
马氏体 (α' -Fe)	直接对比法	4.3	3.2	9.8	12.7	27.2	1.5	6.6	15.1	36.5	39.0
	K值法	9.2	7.2	11.6	17.1	24.2	0.8	7.3	19.5	42.2	48.5
	Rietveld法	4.4	4.9	16.8	21.3	30.4	2.0	5.4	30.6	50.0	55.4
马氏体 (ϵ -Fe)	直接对比法	4.7	5.6	7.4	5.6	4.8	1.8	3.9	13.8	11.6	12.6
	K值法	3.3	2.7	4.1	4.9	6.6	2.4	3.1	7.3	0.4	0.8
	Rietveld法	7.9	3.3	3.9	3.1	2.7	1.2	3.6	6.6	5.4	5.7



(a)室温下



(b)低温下

图5 304L奥氏体不锈钢XRD峰形对比

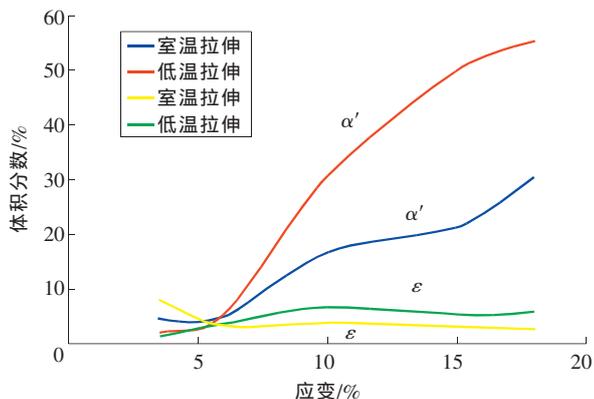


图6 不同应变变量下室温拉伸样品与低温拉伸样品 α' 马氏体及 ϵ 马氏体含量变化趋势比较

时,由于卡片库中缺少完全匹配的 ϵ 马氏体卡片,导致分析结果误差较大;而 Rietveld 全谱拟合法能够精修 ϵ 马氏体原始结构的晶胞参数,使得计算谱与实际衍射谱能较好对应,还能够进行择优取向校正,因此,应用 Rietveld 全谱拟合法分析得到的结果较传统的直接对比法和 K 值法更为可信。

2)形变后的 304L 奥氏体不锈钢会发生面心立方结构的 γ 奥氏体到体心立方结构的 α' 和密排六方结构的 ϵ 马氏体相变,且 α' 马氏体相变过程中伴随 ϵ 马氏体的形成。随着形变量的增大, α' 马氏体含量增加,积累到一定程度后趋于稳定,在此过程中热量和形变都能作为相变的驱动力。

参考文献

- [1] 徐祖耀. 马氏体相变与马氏体[M]. 2版. 北京:科学出版社,1999:690-699.
- [2] Gonzalez B M, Castro C S B, Buono V T L, et al. The influence of copper addition on the formability of AISI 304 stainless steel[J]. Materials Science and Engineering 2003, 343(1): 51-56.
- [3] 杨钢,黄崇湘,吴世丁,等. ECAP 变形下 304L 奥氏体不锈钢的形变诱导马氏体相变[J]. 金属学报, 2009, 45(8): 906-911.
- [4] 林成新,谷男驹,张建军,等. Fe-Mn-Si 形状记忆合金应力诱发马氏体相变的 X 射线分析[J]. 材料热处理学报, 2004, 25(3): 1-4.
- [5] 黄文克,孔凡亚. 冷拔高纯 00Cr18Ni10N 不锈钢丝显微组织与力学性能[J]. 金属学报, 2009, 45(3): 275-279.
- [6] De K A, Murdock D C, Mataya M C, et al. Quantitative measurement of deformation-induced martensite in 304 stainless steel by X-ray diffraction [J]. Scripta Materialia 2004(50): 1445-1449.
- [7] Andrade M S, Gomes O A, Vilela J M C, et al. Formability evaluation of two austenitic stainless steels[J]. Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering 2004(26): 47-50.
- [8] 姜传海,杨传铮. X 射线技术及其应用[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2010: 73.
- [9] 马礼敦. 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2004: 400.
- [10] 杨卓越,王建,陈嘉视. 304 奥氏体不锈钢热诱发马氏体相变研究[J]. 材料热处理学报, 2008, 29(1): 98-101.