

Ni 元素对 Cr-Ni-Mn 型铸造不锈钢 TRIP 效应的影响

吴 铨, 熊云龙, 魏彦鹏, 关书文, 时 坚, 高 鹏, 于 波

(沈阳铸造研究所有限公司, 高端装备轻合金铸造技术国家重点实验室, 辽宁沈阳 110022)

摘要: 基于Schaeffler组织图及 M_{d30} , 调控奥氏体的稳定性, 引入TRIP效应, 研究Ni元素对Cr-Ni-Mn型铸造不锈钢TRIP效应的影响, 探索了Ni含量(3%~9%)对Cr14-Ni_x-Mn6($x=4$ 、6、9)铸造不锈钢的力学性能和组织演变的影响。结果表明, 在Ni含量为4%时, 由于奥氏体稳定性较低, 形成了室温马氏体+少量奥氏体铸态组织。随着Ni含量的增加, 在6%的镍含量下, 观察到奥氏体+少量马氏体等铸态组织。此外, 根据形变诱导马氏体的强度和塑性对变形机制的不同贡献, 解释了合金拉伸性能对形变诱导马氏体量依赖性, 以期为开发新型高性能铸造不锈钢提供借鉴。

关键词: 铸造不锈钢; 相变诱发塑性; 镍含量; 组织演变

不锈钢由于良好的强度和塑性、较高的耐磨性、优良的耐蚀性等特性, 广泛应用于石油、化工、航海和航天领域等, 其中一些复杂结构件通常采用铸造成型的方式。对于铸造不锈钢而言, 由于其强化及增韧手段的应用受到诸多限制, 目前常用的铸造不锈钢可选择奥氏体/铁素体基体, 这类不锈钢虽然具有较好的塑性, 但强度较低; 或者选择马氏体基体, 这类不锈钢强度较高, 但塑性往往不太理想; 或者发展双相钢奥氏体+铁素体, 这类钢基体中以奥氏体+铁素体为主, 但基体中往往存有一定量的铁素体, 强度和塑性介于前述两种不锈钢之间^[1-2]。随着科学技术的发展, 高性能化铸造不锈钢需求越来越强烈, 开发高性能铸造不锈钢成为目前的一个热点。

相变诱发塑性, 即TRIP效应, 通过严格控制合金成分以及热处理工艺, 控制奥氏体的稳定性, 使奥氏体处于亚稳态, 其在受到外力作用时发生马氏体相变, 从而能够明显提高合金的强度和塑性, 目前已经在先进高强钢中取得了较为广泛的应用, 并且相变诱发塑性对先进高强钢的发展起了重要作用^[3-4]。但TRIP效应在铸造领域中研究还相对较少, 这与其合金元素、亚稳奥氏体作用机制和微观组织的相互影响有关, 这种相互影响造成了多样的机制和复杂的微观组织, 也最终影响着这类钢的力学性能^[5-7]。

本文利用Schaeffler组织图判断不锈钢的相组成及利用 M_{d30} 计算结果调控奥氏体的稳定性, 通过调整Ni含量, 在Cr-Ni-Mn铸造不锈钢中引入TRIP效应, 研究不同Ni含量对Cr-Ni-Mn型铸造不锈钢组织以及力学性能的影响, 以期为开发新型高性能铸造不锈钢提供借鉴。

1 试验材料与方法

铸造Fe-Cr-Mn不锈钢的熔炼采用25 kg中频感应炉, 坩埚选用为氧化镁坩埚(M-25), 主要原材料为工业纯铁、金属镍、金属铬等。在1 580 °C, 保温3 min, 随后浇注砂型Y型试块, 标准砂型铸造Y型试块尺寸如图1所示, 砂型在浇注前预热300~400 °C, 埋入砂箱以预防浇注过程中砂型胀裂。用SX-6-14型箱式电阻炉对合金

作者简介:

吴铨(1995-), 男, 硕士生, 主要研究方向为先进工程材料。E-mail: wuqi572021@163.com

通讯作者:

于波, 男, 研究员。电话: 024-25852311-268, E-mail: yubo@chinasrif.com

中图分类号: TG142.71

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2021)

12-1406-06

收稿日期:

2021-06-15 收到初稿,

2021-09-27 收到修订稿。

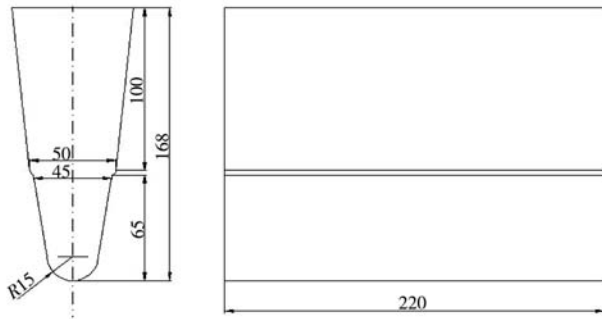


图1 标准Y型试块尺寸

Fig. 1 The size of the Y-type test block

试样进行热处理, 热处理工艺采用固溶处理工艺, 热处理制度为1 050 ℃, 保温1 h, 空冷。

采用等离子体原子发射光谱仪 (ICP) 分析铸造不锈钢的成分, 如表1所示。采用标准金相技术制备金相试样, 金相试样经过200#~2 000#砂纸打磨, 并且机械抛光, 显微镜观察没有划痕后进行腐蚀, 腐蚀剂为20 g FeCl₃+25 mL HCl+100 mL H₂O混合液, 利用OLYMPUS-GX71型金相显微镜对试验材料进行组织观察。用TUKON2100半自动显微维氏硬度计测试合金的显微硬度, 利用Rigaku D/Max-2500pc型X射线衍射仪 (XRD) (CuK_α辐射) 对试验材料进行相组成及相比定量分析, 利用DDL300电子万能试验机进行拉伸性能测试。

2 结果与讨论

2.1 奥氏体的稳定性

为了获得高性能的铸造不锈钢, 需要控制钢中奥氏体和马氏体的含量, 并且控制奥氏体的稳定性, 使奥氏体在受到外力作用时发生TRIP效应, 从而提高其强度和塑性。对于铸造不锈钢中的TRIP效应而言, 主要通过改变马氏体转变温度和热处理温度控制奥氏体的稳定性。马氏体转变温度 M_s 以及30%应变条件下生成50%马氏体的温度 M_{d30} 直接决定了TRIP效应是否会发生^[8]。已有研究人员根据大量的研究和数据分析拟合出了 M_{d30} 计算公式, 如下:

$$M_{d30}=580-520\%C-2\%Si-16\%Mn-16\%Cr-23\%Ni-26\%Cu-300\%N-10\%Mo \quad (1)$$

已有研究验证表明, M_{d30} 低于室温时, TRIP效应不会发生。热处理温度则是会影响各相间的元素分配, 从而影响奥氏体的稳定性, 影响TRIP效应的发生, 同时 M_{d30} 值越大奥氏体稳定性越高, 反之亦然^[9]。

从 M_{d30} 计算公式看出, 不锈钢中的合金元素对奥氏体稳定性影响不同, 但都降低 M_{d30} 。Schaeffler组织图最初表征的是不锈钢焊缝金属的化学组成与相组织的定量关系图, 是为了预测高合金钢焊接后的微观组织而开发的^[10]。后来人们常运用Cr、Ni当量确定所设计合金的组织位于Schaeffler组织图中的位置, 预测合金的组织成分。不锈钢中的合金元素可以看出Cr当量和Ni当量元素, Wei β等人将Schaeffler组织图用于表征铸造不锈钢的组织及奥氏体稳定性, 并给出了Ni当量和Cr当量的等效计算公式^[11]:

$$Ni_{eq}=Ni+30\%C+18\%N+0.5\%Mn+0.3\%Co+0.2\%Cu-0.2\%Al \quad (2)$$

$$Cr_{eq}=Cr+Mo+4\%Ti+4\%Al+1.5\%Si+1.5\%V+0.9\%Nb+0.5\%W \quad (3)$$

表1给出了Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢的主要化学成分及根据计算公式1和2得到的镍当量 Ni_{eq} 和铬当量 Cr_{eq} 以及根据公式3计算的 M_{d30} 。三组铸造不锈钢的 M_{d30} 在42~146 ℃, 高于室温, 说明制备的Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢在变形过程中TRIP效应是一种可能发生的变形机制。

图2为Schaeffler组织图及Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、$

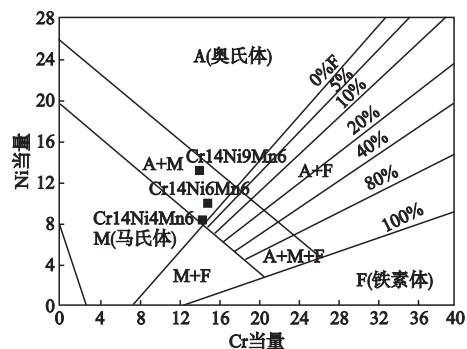
图2 制备的Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢在Schaeffler组织图中的位置

Fig. 2 Position of the cast steels in the Schaeffler diagram adapted from ref

表1 Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢的化学成分
Table 1 Chemical compositions of the Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) casting stainless steels

编号	C	Mn	Cr	Ni	Cr _{eq}	Ni _{eq}	$M_{d30}/^{\circ}C$
Cr14Ni4Mn6	0.011	6.84	13.93	4.04	14.16	8.44	145.54
Cr14Ni6Mn6	0.012	6.68	14.35	5.82	14.86	10.08	93.44
Cr14Ni9Mn6	0.010	6.46	13.31	8.97	14.12	12.50	42.09

9) 铸造不锈钢在Schaeffler组织图中所处的位置^[8]。可以看出, Cr14Ni4Mn6铸造不锈钢在Schaeffler组织图中的位置处于两相区(A+M)与单相M区交界附近, 靠近两相区, 因此推断其组织为马氏体为主, 辅以少量奥氏体, Cr14Ni6Mn6铸造不锈钢在Schaeffler组织图中的位置处于两相区(A+M), 其位置离马氏体单相区的距离相比距离奥氏体单相区稍近, 据此判断基体中马氏体含量应比奥氏体含量稍多, Cr14Ni9Mn6铸造不锈钢在Schaeffler组织图中的位置处于两相区(A+M)与单相M区交界附近, 靠近奥氏体区, 据此判断其组织以奥氏体为主, 辅以少量的马氏体, 同时结合 M_{d30} 的计算结果, 初步判定制备的铸造不锈钢中的奥氏体部分或全部处于亚稳态。

2.2 拉伸过程的组织演变

触发马氏体相变的吉布斯自由能 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 相变和外部做功必须等于或大于马氏体形核阈值。随着 M_{d30} 温度的下降, 有效吉布斯自由能得到增加。因此, 在一定的外力条件下, 可发生奥氏体向马氏体的转变。

图3、图4和图5为Cr14-Ni x -Mn6 ($x=4、6、9$) 铸

造不锈钢拉伸前后的显微组织照片。可以看出Cr14-Ni x -Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢组织, 拉伸前后随着Ni含量的增加, 合金中的亮白色部分增加, 灰黑色部分减少。根据测得的Cr14-Ni6-Mn6的显微硬度结果表明(图6和表2), 深色部分硬度明显高于亮白色部分, 由于设计组织中只含有奥氏体和马氏体, 初步判定亮白色部分为奥氏体组织, 深色部分为马氏体组织, 观察拉伸后组织, 每一组合金在拉伸后均有明显马氏体相, 说明拉伸过程中均发生了TRIP效应。根据Cr14-Ni x -Mn6 ($x=4、6、9$) 组织形貌可以看出, 当Ni含量为4%时, 拉伸前的组织具有大量马氏体和少量奥氏体, 拉伸后奥氏体全部转变为马氏体组织。随着Ni含量的增加, 拉伸前马氏体体积分数逐渐减少, 直至Ni含量为9%时, 拉伸前基体中不存在马氏体组织。

图7是Cr14-Ni x -Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢拉伸前后的X射线衍射图谱。可以看出, 拉伸前, $x=4$ 的铸造不锈钢基体相为 $\alpha + \gamma$ 相的衍射峰, 而 $x=6$ 和 $x=9$ 铸造不锈钢中基体相主要为 γ 相的衍射峰。据此推断, 随着Ni含量的增加, 铸造不锈钢的相组成从 $\alpha + \gamma$ 相固溶体向全部为奥氏体相转变。拉伸后, 从X射线衍射图

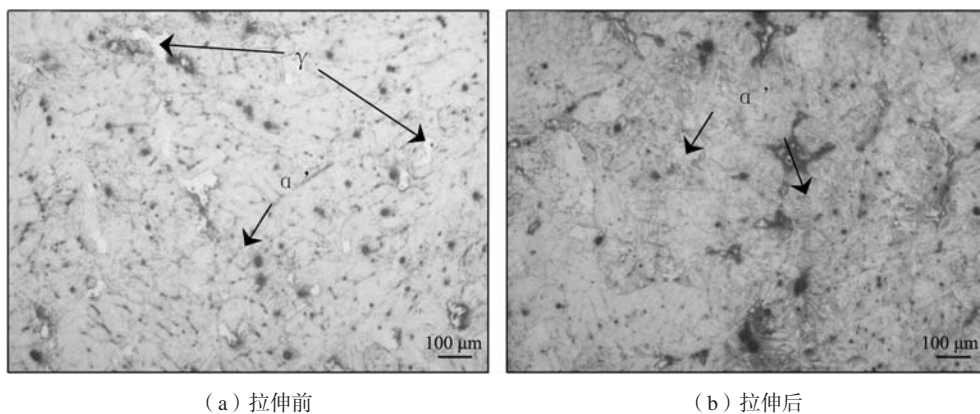


图3 Cr14Ni4Mn6铸造不锈钢显微组织

Fig. 3 Microstructure of the Cr14Ni4Mn6 casting stainless steel

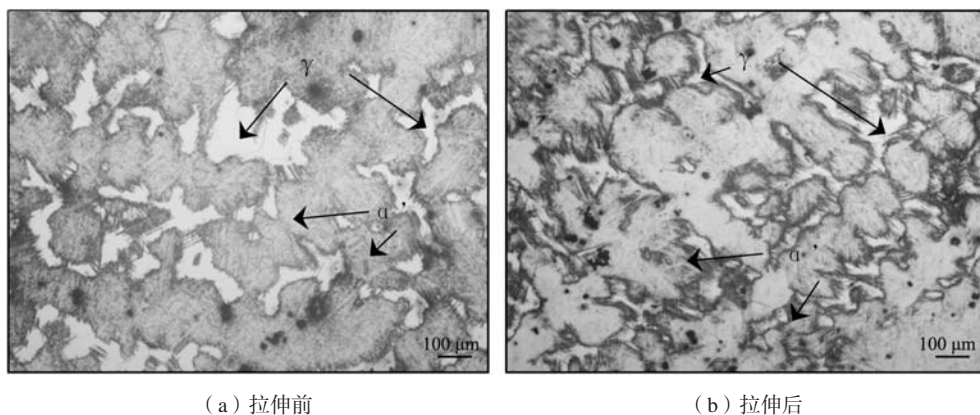
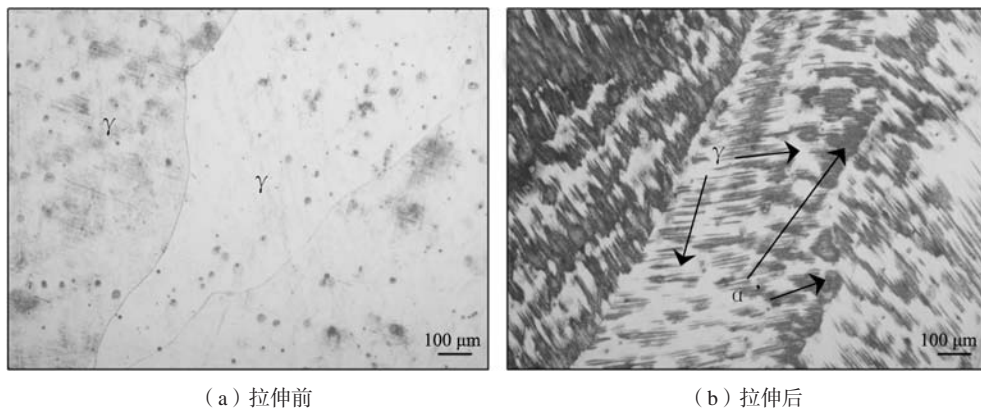


图4 Cr14Ni6Mn6铸造不锈钢显微组织

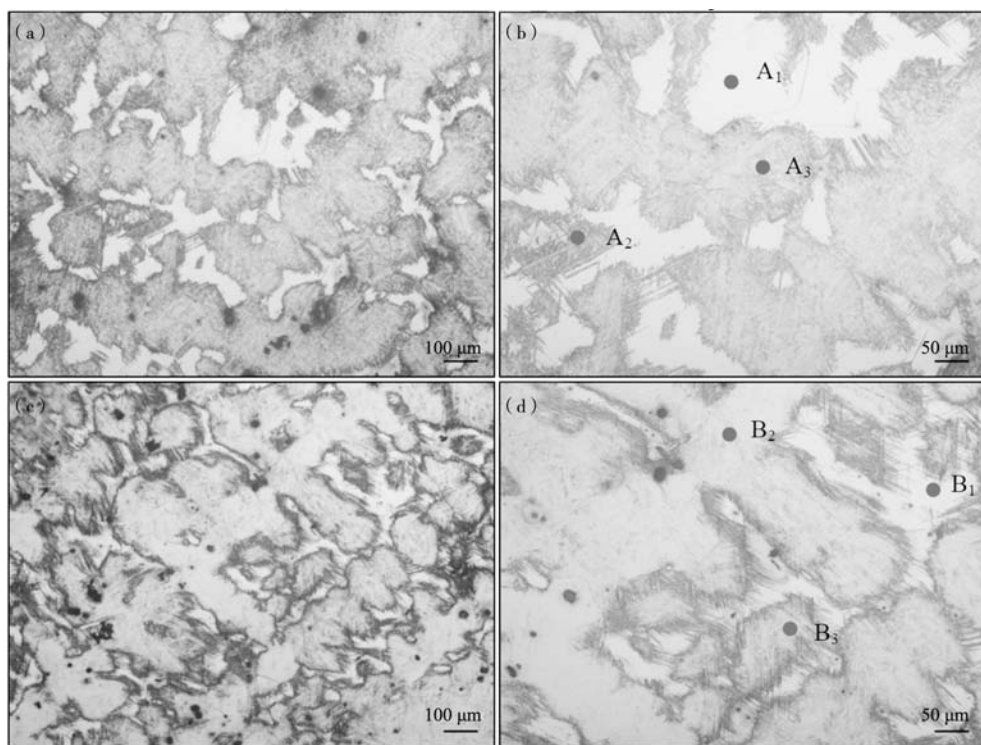
Fig. 4 Microstructure of the Cr14Ni6Mn6 casting stainless steel



(a) 拉伸前 (b) 拉伸后

图5 Cr14Ni9Mn6铸造不锈钢显微组织

Fig. 5 Microstructure of the Cr14Ni9Mn6 casting stainless steel



(a)、(b) 拉伸前; (c)、(d) 拉伸后

图6 Cr14Ni6Mn6显微组织

Fig. 6 Microstructure of the Cr14Ni6Mn6

表2 测得的Cr14Ni6Mn6的显微硬度值
Table 2 Tested microhardness value of the Cr14Ni6Mn6

区域	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃
显微硬度	194	236	245	250	407	402

谱中可以看到， α 相衍射峰随着Ni含量的增加逐渐降低，说明拉伸后基体中的马氏体含量随镍含量的增加而逐渐降低，同时对同一成分的X射线衍射图谱也可以看出，拉伸后 α 相衍射峰是增高的，表明拉伸过程中发生了奥氏体向马氏体的转变。

2.3 拉伸性能

Cr14-Ni_x-Mn6 ($x=4、6、9$) 铸造不锈钢在1 050 °C 固溶处理1 h后室温拉伸的力学性能见表3。可以看出，随着Ni含量的增加，对合金的力学性能有明显影响。随着Ni含量的增加，抗拉强度、屈服强度明显降低，伸长率显著提高，这与奥氏体体积分数明显增加有直接的关系。Ni含量从4%增加到9%，抗拉强度从1 095 MPa下降到450 MPa，屈服强度从357 MPa下降到136 MPa，伸长率从16%提高到了60.5%。

由X衍射定量分析计算可得，Ni=4%时，拉伸前奥

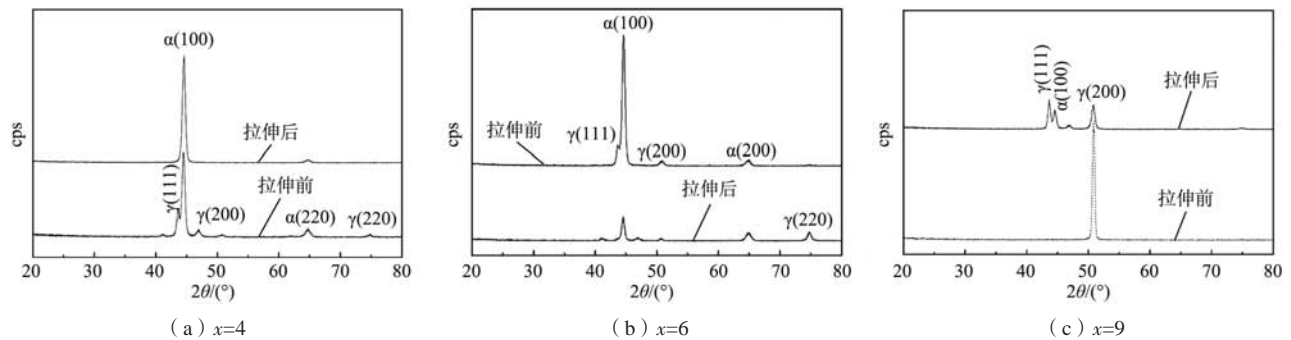


图7 Cr14-Nix-Mn6铸造不锈钢拉伸前后的X射线衍射图谱

Fig.7 XRD patterns of the Cr14-Nix-Mn6 casting stainless steels before and after stretching

氏体体积分数约为28%，拉伸过程中奥氏体转变率接近100%，拉伸后奥氏体组织几乎完全转变为马氏体组织，TRIP效应作用明显，力学性能为抗拉强度1 095 MPa、屈服强度357 MPa、伸长率16%；当Ni含量为6%时，拉伸前奥氏体体积分数为44%，拉伸过程中约有50%奥氏体组织转变为马氏体组织，力学性能为抗拉强度713 MPa、屈服强度177 MPa、伸长率33%；当Ni=9%时，拉伸前为全奥氏体组织，拉伸过程中只有15%的奥氏体发生了马氏体转变。说明Ni含量的增加，起了稳定奥氏体的作用，使拉伸前的组织中存在大量的奥氏体组织（图5），并且在拉伸过程中，由于奥氏体稳定性较高，难以发生奥氏体向马氏体的转变，TRIP效应程度降低，进而出现了强度下降、塑性提高的现象。尤其是Cr14Ni9Mn6使拉伸后的组织中仍存在大量奥氏体，仅有少量马氏体组织（体积分数约占20%），

表3 Cr14-Nix-Mn6 (x=4、6、9) 铸造不锈钢的力学性能
Table 3 Mechanical properties of the Fe-Cr-Ni casting stainless steels with different Ni contents

设计成分	抗拉强度 R_m /MPa	屈服强度 $R_{p0.2}$ /MPa	伸长率 A /%
Cr14Ni4Mn6	1 095	357	16.0
Cr14Ni6Mn6	713	177	33.0
Cr14Ni9Mn6	450	136	60.5

3 结论

(1) 14Cr-Nix-6Mn (x=4、6、9) 铸造不锈钢在拉伸过程中，均发生了奥氏体向马氏体的转变。

(2) Ni含量的增加导致 M_{430} 降低，奥氏体稳定性提高。含4%Ni的铸造不锈钢拉伸后几乎呈现完全马氏体铸态组织，TRIP效应明显，而含6%~9%Ni的铸造不锈钢拉伸后存在奥氏体组织，TRIP效应程度低，使得强度降低、伸长率提高。

TRIP效应发挥作用较小，从力学性能上表现为，抗拉强度450 MPa、屈服强度136 MPa、伸长率60.5%。从图8还可以看出，随着Ni含量的增加，拉伸强度逐渐降低，而伸长率增加，而且从曲线上可以看出，三种铸造不锈钢无明显的屈服点。而马氏体-奥氏体铸造不锈钢的屈服强度较低，马氏体的存在一方面虽然实现了显著的强化，但另一方面亚稳奥氏体的存在，在拉伸过程中未转变为马氏体前，由于奥氏体较低的屈服强度，率先屈服发生塑性变形，最终降低了材料的屈服强度。

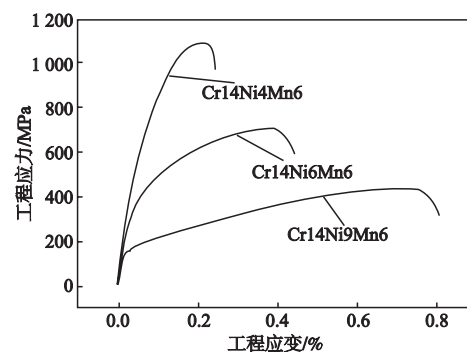


图8 铸造不锈钢的应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-Strain curves of the Cr14-Nix-Mn6 (x=4, 6, 9) stainless steels

(3) 14Cr-Nix-6Mn (x=4、6、9) 铸造不锈钢屈服强度较低，拉伸前组织中亚稳奥氏体的存在，在拉伸过程中未转变为马氏体前，率先屈服发生塑性变形，降低了材料的屈服强度。

(4) 基于TRIP效应，开发出了一种抗拉强度700~1 100 MPa，室温屈服强度在170~357 MPa范围内的新型铸造不锈钢。

参考文献:

- [1] 崔忠圻. 金属学与热处理 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [2] 姜延春. 铸造手册: 铸钢卷 [M]. 北京: 机械科学研究总院, 2011.
- [3] COOMAN B C D, ESTRIN Y, KIM S K. Twinning-induced plasticity (TWIP) steels [J]. Acta Materialia, 2018, 142 (1): 283-362
- [4] 王存宇, 常颖, 周峰峦, 等. 高强度高塑性第三代汽车钢的M3组织调控理论与技术 [J]. 金属学报, 2020, 56 (4): 400-410.
- [5] WENDLER M, WEI β A, KRÜGER L, et al. Effect of manganese on microstructure and mechanical properties of cast high alloyed CrMnNi-N steels [J]. Advanced Engineering Materials, 2013, 15 (7): 558-565.
- [6] DAI Z, CHEN H, DING R, et al. Fundamentals and application of solid-state phase transformations for advanced high strength steels containing metastable retained austenite [J]. Materials Science and Engineering R Reports, 2021, 143: 1-39.
- [7] HUANG Q, WENDLER M, MOLA J, et al. Design of high alloy austenitic CrMnNi steels exhibiting TRIP/TWIP properties [M]. 2020.
- [8] 徐伟, 黄明浩, 王金亮, 等. 综述: 钢中亚稳奥氏体组织与疲劳性能关系 [J]. 金属学报, 2020, 56 (4): 81-97.
- [9] SAEIDI N, JAFARI M, KIM J G, et al. Development of an advanced ultrahigh strength TRIP steel and evaluation of its unique strain hardening behavior [J]. Metals and Materials International, 2019, 26 (2): 168-178.
- [10] SCHAEFFLER A L. Constitutional diagram for stainless steel weld metal [J]. Metal Progress, 1949, 56: 680-680B.
- [11] KOVALEV A, JAHN A, WEI β A, et al. Characterization of the TRIP/TWIP effect in austenitic stainless steels using stress-temperature-transformation (STT) and deformation-temperature-transformation (DTT) diagrams [J]. Steel Research International, 2011, 82 (1): 45-50.

Effect of Nickel on TRIP Effect of Cr-Ni-Mn Cast Stainless Steel

WU Qi, XIONG Yun-long, WEI Yan-peng, GUAN Shu-wen, SHI Jian, GAO Peng, YU Bo

(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., State Key Laboratory of Light Alloy Casting Technology for High-End Equipment, Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

In this paper, based on Schaeffler diagram and MD30, the stability of austenite was adjusted and TRIP effect was introduced to study the influence of Ni element on the TRIP effect of Cr-Ni-Mn mold cast stainless steel. The effect of Ni content (3%-9%) on the mechanical properties and microstructure evolution of the Cr14-Ni_x-Mn6(_x=4, 6, 9) cast stainless steels was studied. The results show that the as-cast microstructure of room temperature martensite and a small amount of austenite was formed when the Ni content was 4% due to the low stability of austenite. With the increase of the Ni content, the as-cast microstructure, such as austenite + a small amount of martensite, was observed at the nickel content of 6%. According to the different contributions of the strength and plasticity of the deforming-induced martensite to the deformation mechanism, the dependence of the tensile properties on the amount of transformation induced martensite was explained, in order to provide a reference for the development of new high performance cast stainless steels.

Key words:

cast stainless steel; TRIP; Ni content; microstructure development