

铸造低碳马氏体不锈钢中奥氏体含量的 X 射线衍射定量分析

熊云龙, 王增睿, 赵 岭, 于洪若, 赵利军, 陈 瑞, 王云霞, 宋 阳

(沈阳铸造研究所有限公司, 辽宁沈阳 110022)

摘要: 晶粒细小的逆变奥氏体是铸造低碳马氏体不锈钢中的常见组织, 其含量与钢的力学性能密切相关。晶粒的择优取向导致 α - γ 双相组织中奥氏体体积分数现有的计算方法误差较大。在现有的研究基础上, 通过引入取向几率密度, 提出了一种简易的、用于具有明显择优取向 α - γ 双相组织的奥氏体体积分数计算方法, 同时补充了 Cu 靶对应强度因子的计算。通过在 ZG0Cr13Ni5Mo 水轮机导叶铸件中进行取样测试, 其 X 射线衍射图谱中可标定出 α 相的 {110}、{200} 和 {211} 衍射峰和 γ 相的 {111} 衍射峰。按照本方法计算得到的奥氏体体积分数为 0.56%; 利用传统计算方法得到的体积分数为 0 和 1.91%; EBSD 测试结果表明 γ 相具有 {111} 择优取向, 含量约为 0.4%。对比结果表明, 本研究提出的计算方法具有较高可信度。

关键词: 低碳马氏体不锈钢; 逆变奥氏体; 体积分数; X 射线衍射; 强度因子; 择优取向

作者简介:

熊云龙 (1974-), 男, 博士, 研究员, 硕士生导师, 主要研究方向为特种不锈钢合金材料的设计和制备。电话: 024-25852311, E-mail: xionglyl_srif@163.com

中图分类号: TG115.22

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)07-0704-05

基金项目:

国家自然科学基金项目 (U1808216); 辽宁省自然科学基金项目 (2019-MS-310)。

收稿日期:

2020-06-01。

奥氏体是铁及铁合金中的一种高温组织, 通过温度和成分的调控可使其保存至室温, 例如 Q&P 钢中的残余奥氏体, 低碳马氏体不锈钢中的逆变奥氏体等^[1-5]。在外加载荷的作用下, 亚稳的奥氏体组织将发生马氏体转变, 从而提高材料的韧塑性, 即相变诱导塑性效应 (Transformation Induced Plasticity, 简称 TRIP)^[6-7]。这些钢种的力学性能与亚稳奥氏体的含量密切相关, 因而准确的奥氏体定量分析在相关研究中具有重要意义。目前, 对于此类铁素体或者马氏体基体中晶粒细小的奥氏体组织, X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, 简称 XRD) 是最为通用的定量分析技术^[8]。其具有扫描范围大、制样简单、测试过程稳定、人为因素少等优势, 同时具备相关的国家或行业标准方法。

通过 XRD 衍射图谱计算相含量是基于衍射强度、衍射强度因子和相体积分数的关联^[9]。对于晶粒取向完全无规则的 α -Fe (对应铁素体或马氏体) 和 γ -Fe (对应奥氏体) 的两相系统, 以 α 相某个晶面 $\{hkl\}$ 为例, 其衍射强度可表示为:

$$I_{\alpha}^{hkl} = KR_{\alpha}^{hkl}V_{\alpha}/2\mu \quad (1)$$

其中, K 为与设备相关的常数, 与被测样品无关; R_{α}^{hkl} 为 α 相 $\{hkl\}$ 晶面的强度因子; V_{α} 为 α 相的体积分数; μ 为材料的线吸收系数。 α 相和 γ 相任意一组晶面衍射强度的比值可以表示为:

$$\frac{I_{\alpha}^{hkl}}{I_{\gamma}^{hkl}} = \frac{R_{\alpha}^{hkl}V_{\alpha}}{R_{\gamma}^{hkl}V_{\gamma}} \quad (2)$$

已知 $V_{\alpha}+V_{\gamma}=1$, 因此可以得到 γ 相体积分数的表达式为:

$$V_{\gamma} = \frac{1}{1 + \frac{R_{\gamma}^{hkl}I_{\alpha}^{hkl}}{R_{\alpha}^{hkl}I_{\gamma}^{hkl}}} \quad (3)$$

某一相 $\{hkl\}$ 晶面的强度因子 R^{hkl} 可通过下式计算:

$$R^{hkl} = \frac{|F|^2 pLPe^{-2m}}{v^2} \quad (4)$$

其中, $|F|^2$ 为结构因子乘以其共轭复数, 即模的平方; p 为 $\{hkl\}$ 晶面的多重因子; LP 为洛伦兹偏振因子; e^{-2m} 为Debye-Waller温度因子; v 为单胞体积。通过 R^{hkl} 的计算可以得到不同靶材的两相任意一组晶面的强度因子比值, YB/T 5338—2006标准中将强度因子比 $R_\gamma^{hkl}/R_\alpha^{hkl}$ 定义为 G 值, 该标准给出了对应Co靶的 α 相 $\{200\}$ 、 $\{211\}$ 晶面和 γ 相 $\{200\}$ 、 $\{220\}$ 、 $\{311\}$ 晶面6个组合对应的 G 值, 将实测样品对应衍射峰强度代入即可计算对应的体积分数, 6个组合的平均值作为最终的奥氏体体积分数^[10]。ASTM E975-13标准给出了Cr靶和Mo靶的强度因子计算方法和相关参数, 据此可选择任意适当的组合来计算体积分数^[9]。R. L. Miller提出如下公式来计算奥氏体体积分数^[11]:

$$v_\gamma = \frac{1.4I_{\gamma(111)}}{I_{\alpha(110)} + 1.4I_{\gamma(111)}} \quad (5)$$

该方法被广泛用于对应Cu靶的奥氏体体积分数计算, 与前两种计算方法原理一致, 仅选取 α 相的 $\{110\}$ 晶面和 γ 相的 $\{111\}$ 晶面, G 值相当于 $1/1.41 \approx 0.71$ 。由式(3)可知, 如不考虑测试阶段误差, 假设实测样品任一相的各个晶面衍射峰间的比值均与理想强度比一致时, 两相任意一组晶面对应的计算结果均相同; 反之, 随着晶粒择优取向的增强, 两相各组晶面对应计算结果差异将增大, 其平均值的可靠性降低。因此, 上述方法仅适用于粉末样品或取向不明显的块状样品。

作者单位长期从事低碳马氏体不锈钢的研究和应用^[12-15], 大尺寸铸件中逆变奥氏体的形成和含量控制是重要的研究内容, 实践表明由于具有明显择优取向, 上述方法均无法满足实际需求。另外, 通过提高分辨率或者增大能量窗口来应对荧光效应, Cu靶X射线衍射仪也可用于铁基合金的测试。但Cu靶作为最常用的辐射源, 相关标准中并未给出适用的计算参数。对应Cu靶的各个晶面强度因子仍有待补充, 进而增加其计算的可靠性。因此, 本研究将发展一种基于Cu靶XRD、准确高效、适用于明显择优取向的低碳马氏体不锈钢中奥氏体体积分数的计算方法, 并在低碳马氏体不锈钢铸件中进行验证。

1 计算和试验方法

1.1 取向几率密度修正

针对织构严重、取向明显的情况, Horta等人通过试验提出某一衍射峰的取向几率密度可通过下式得到^[16]:

$$\rho^*(H_iK_iL_i) = \frac{\sum_{i=1}^n p(H_iK_iL_i) \frac{I_i(H_iK_iL_i)}{I_u(H_iK_iL_i)}}{\sum_{j=1}^n [p(H_jK_jL_j) \frac{I_j(H_jK_jL_j)}{I_u(H_jK_jL_j)}]} \quad (6)$$

修正后的衍射强度 $I(H_iK_iL_i)$ 可由下式计算得到:

$$I(H_iK_iL_i) = \frac{I_i(H_iK_iL_i)}{\rho^*(H_iK_iL_i)} \quad (7)$$

其中, $\rho^*(H_iK_iL_i)$ 为 $(H_iK_iL_i)$ 面的取向几率密度; $I_i(H_iK_iL_i)$ 和 $I_j(H_jK_jL_j)$ 分别为存在择优取向时 $(H_iK_iL_i)$ 和 $(H_jK_jL_j)$ 面的衍射强度; $p(H_iK_iL_i)$ 和 $p(H_jK_jL_j)$ 分别为存在择优取向时 $(H_iK_iL_i)$ 和 $(H_jK_jL_j)$ 面的重复因子; $I_\alpha(H_iK_iL_i)$ 和 $I_\alpha(H_jK_jL_j)$ 分别为无择优取向时 $(H_iK_iL_i)$ 和 $(H_jK_jL_j)$ 面的衍射强度, 可采用标准衍射谱强度; n 为选用的衍射面数。

对于单相, 衍射强度与强度因子成正比, 将公式(1)代入(6), 可得

$$\rho^*(H_iK_iL_i) = \frac{\sum_{i=1}^n p(H_iK_iL_i) \frac{R_i(H_iK_iL_i)}{R_u(H_iK_iL_i)}}{\sum_{j=1}^n [p(H_jK_jL_j) \frac{R_j(H_jK_jL_j)}{R_u(H_jK_jL_j)}]} \quad (8)$$

因此, 通过 γ 相和 α 相的各个衍射峰强度因子的计算, 可以将具有择优取向的实测衍射强度归化, 从而符合理想强度比。如前所述, 当满足理想强度比时, 两相任意一组衍射峰所计算的体积分数相等。

1.2 对应Cu靶的强度因子计算

强度因子按照式(4)计算。其中, 多重因子 p 只与点阵类型和对应的晶面有关; 单胞体积 v 与晶体结构和元素构成相关; LP 与 θ 角相关, 为 $(1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta)$, 而 θ 角与晶体结构、元素构成和靶材类型相关; Debye-Waller温度因子 e^{-2m} 与点阵类型、对应的晶面和元素构成相关; 结构因子 F 与晶体结构和原子散射因子 f 相关, 表示为 $|F|^2 = 4f^2$ (体心立方) 或 $|F|^2 = 16f^2$ (面心立方)。原子散射因子 f 可以表示为 $f = f_0 + f' + if''$, 其中 f_0 为平均原子散射因子, f' 和 f'' 分别为异常色散修正项的实部和虚部。

本文暂未考虑合金化元素含量对相关参数的影响, 单胞体积 v 和对应Cu靶的 2θ 值取自纯铁 α 和 γ 相的PDF卡片; 其他与靶材无关的参数Debye-Waller温度因子 e^{-2m} 和平均原子散射因子 f_0 取自ASTM E975-13^[9]; 异常色散修正项 f' 和 f'' 取自2004版的国际晶体学协会International Tables for Crystallography的C卷^[17], 分别为-1.133 6和3.197 4。相关参数及计算结果列于表1中。

利用此结果, 可以计算对应Cu靶的纯铁 α 和 γ 相的任意一对晶面对应的 G 值, 如表2所示。 α 相的 $\{110\}$ 晶面和 γ 相的 $\{111\}$ 晶面对应的 G 值为0.769 4, 与公式(5)对应的 G 值相近。

1.3 试验方法

样品取自材质为ZG0Cr13Ni5Mo的 $\Phi 500$ mm \times

表1 对应Cu靶的纯铁 α 和 γ 相强度因子 R^{hkl} 的相关参数及计算结果
Table 1 Relevant parameters and calculation results of the intensity factor R^{hkl} for α and γ phases in pure iron corresponding to Cu-K α

	2θ	ρ	LP	e^{-2m}	f	$ F ^2$	v	R
α (110)	44.673	12	11.270 5	0.957 7	18.474	1 243.65	23.551 06	290.42
α (200)	65.021	6	4.837 3	0.917 2	15.218	834.37	23.551 06	40.05
α (211)	82.333	24	3.120 3	0.878 4	13.133	616.84	23.551 06	73.16
γ (111)	42.758	8	12.437 9	0.959 7	18.687	5 093.52	46.656	223.45
γ (200)	49.787	6	8.815 4	0.946 7	17.422	4 408.57	46.656	101.41
γ (220)	73.066	12	3.810 0	0.896 2	14.004	2 813.93	46.656	52.97
γ (311)	88.539	24	2.868 0	0.860 1	12.355	2 178.29	46.656	59.24

1 000 mm的圆柱形铸件, 测试面距离圆周71 mm, 测试面尺寸为20 mm×20 mm, 热处理状态为1 020 °C正火+空冷。该钢种正火态通常为马氏体加极少量残余奥氏体, 奥氏体含量少对测试和计算的精度要求更高。本次试验正火态样品采用中国科学院金属研究所SmartLab智能型X射线衍射仪, 辐射源为CuK α , 扫描速率均为1 °/min。样品测试前进行机械打磨抛光加振动抛光的方式去除热影响层和应力影响层。XRD衍射图谱采用Jade软件进行适当的去背底和分峰拟合处理, 同时记录分峰拟合前软件自动读取的峰值以及分峰拟合的峰值, 随后分别进行计算。另外求得将Cu靶对应的强度因子代入相关标准的计算结果以及Miller提出方法的计算结果。将上述结果与EBSD测试结果进行对比, 分析其可行性。

2 试验结果分析与讨论

图1为热处理状态1 020 °C正火+空冷的ZG0Cr13Ni5Mo样品的XRD图谱, 该图谱经过4级Parabolic Fit的背底扣除, 仅可标定出4个衍射峰, 分别为 α 相的{110}、{200}和{211}晶面, 以及 γ 相的{111}晶面, 直接通过软件读取的累积衍射强度分别为8 449 541、333 457和744 754, 以及195 000。其中 α 相的{110}和 γ 相的{111}晶面部分重叠, 以Pseudo-Voigt方式进行分峰拟合, 拟合后的衍射强度分别为9 027 700和125 403, 残差为7.04%。

按照本计算方法求得的分峰拟合前后的奥氏体体积分数分别为0.90%和0.56%; 按照国家相关标准, 由于 γ 相仅有{111}晶面, 其计算结果均为0; 按照Miller方法求得的分峰拟合前后的奥氏体体积分数分别为3.12%和1.91%。

使用扫描电子显微镜对该样品进行EBSD分析及元素面分布检测, 从IPF图观察可知, 组织基本为板条马氏体结构, 且存在少量奥氏体组织, 奥氏体组织具

表2 对应Cu靶的纯铁 α 和 γ 相的任意一对晶面对应的G值
Table 2 G values for crystallographic planes of α and γ phases in pure iron corresponding to Cu-K α

G	α (110)	α (200)	α (211)
γ (111)	0.769 4	5.579 8	3.054 4
γ (200)	0.349 2	2.532 4	1.386 2
γ (220)	0.182 4	1.322 7	0.724 0
γ (311)	0.204 0	1.479 4	0.809 8

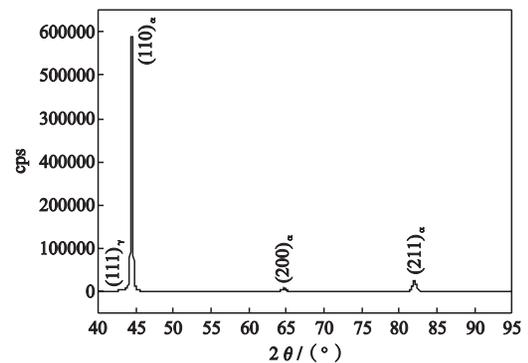


图1 热处理状态为1 020 °C正火+空冷的ZG0Cr13Ni5Mo样品XRD图谱

Fig. 1 XRD pattern of ZG0Cr13Ni5Mo sample in 1 020 °C normalizing + air cooling heat treatment condition

有{111}择优取向, 体积分数约为0.4%, 如图2所示。EBSD测试结果属于半定量结果, 但可以反应奥氏体含量的大致量级。通过上述结果的对比不难发现, 仅按照本计算方法求得的分峰拟合前后的奥氏体体积分数与EBSD的测试结果处于相同量级。

3 结论

(1) 在相关定量测定标准基础上, 通过引入取向几率密度, 发展了一种简单的、可用于具有明显择优

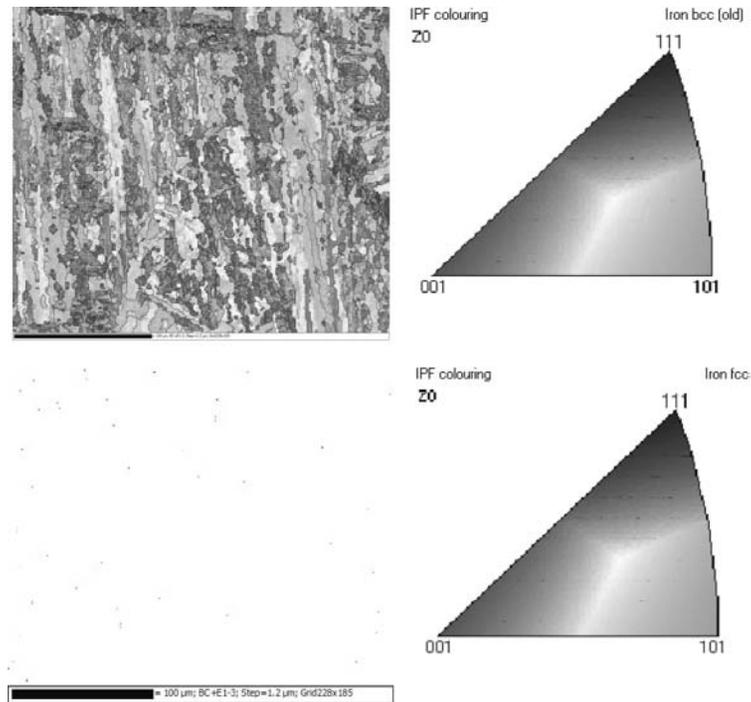


图2 马氏体和奥氏体的IPF图

Fig. 2 IPF diagrams of martensite and austenite

取向 α - γ 双相组织的奥氏体体积分数计算方法,同时补充了Cu靶对应强度因子的计算。

(2) 在ZG0Cr13Ni5Mo的水轮机导叶铸件中进行了取样测试,在 $2\theta = 40^\circ \sim 95^\circ$ 范围、扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ 的X射线衍射图谱中可标定出 α 相的 $\{110\}$ 、 $\{200\}$ 和 $\{211\}$ 衍射峰和 γ 相的 $\{111\}$ 衍射峰。将适当去背底和分峰处理后获得的衍射累积强度用于计算,按照本方法计算得到的奥氏体体积分数为0.56%。

(3) 利用EBSD对该样品进行了相含量和取向的检测,结果表明 γ 相具有 $\{111\}$ 择优取向,含量约为0.4%,与本方法计算结果非常接近。利用传统计算方法得到的体积分数为0和1.91%,与EBSD结果具有明显的差距。

参考文献:

- [1] 钟宁. 高强度Q&P钢和Q-P-T钢的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [2] 江海涛, 唐荻, 米振莉, 等. 配分工艺对低碳Q&P钢中残余奥氏体的影响 [J]. 材料科学与工艺, 2011 (1): 99-103.
- [3] 姜雯. 超级马氏体不锈钢组织性能及逆变奥氏体机制的研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2014.
- [4] 张盛华. 13Cr4Ni马氏体不锈钢中逆变奥氏体稳定性的原位研究 [D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2015.
- [5] 宋元元. OCr13Ni4Mo不锈钢中逆变奥氏体的相变机制 [D]. 中国科学院研究生院, 2011.
- [6] KRUIJVER S O, ZHAO L, SIETSMA J, et al. In situ observations on the mechanical stability of austenite in TRIP-steel [J]. Journal de Physique IV (Proceedings) /Le Journal de Physique IV, 2003, 104: 499-502.
- [7] WANG M M, TASAN C C, PONGE D, et al. Smaller is less stable: size effects on twinning vs. transformation of reverted austenite in TRIP-maraging steels [J]. Acta Materialia, 2014, 79: 268-281.
- [8] 柴泽, 巴发海. 钢中残余奥氏体定量方法与标准 [J]. 冶金分析, 2012, 32(增1): 200-206.
- [9] ASTM E975-13 Standard practice for X-Ray determination of retained austenite in steel with near random crystallographic orientation [S]. ASTM International, 2013.

- [10] 北京钢铁研究总院. YB/T 5338—2006钢中残余奥氏体定量测定X射线衍射仪法 [S]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [11] MILLER R. A rapid X-ray method for the determination of retained austenite [J]. Transactions of the American Society for Metals, 1964, 57: 892-899.
- [12] 张仲秋, 孙裕久. OCr13Ni4型铸造马氏体不锈钢的研究 [J]. 金属科学与工艺, 1983 (4): 9-16.
- [13] 耿承伟, 何树生, 于波. ZG0Cr13Ni4Mo马氏体不锈钢研制 [J]. 物理测试, 1992 (4): 13-25.
- [14] 周广智, 何永生, 赵芳欣, 等. 不同热处理对ZG00Cr19Ni13不锈钢组织和力学性能的影响 [J]. 铸造, 2000 (5): 292-294.
- [15] 姜延春. 一种新型水轮机用铸造低碳马氏体不锈钢ZG06Cr10Ni4Mo [J]. 铸造, 2005 (11): 15-17.
- [16] HORTA R, ROBERTS W, WILSON D. Texture representation by inverse pole figures [J]. Transactions of the Metallurgical Society of AIME Volume, 1969, 245(12): 2525-2527.
- [17] PRINCE E. International tables for crystallography: volume C [M]. Springer Netherlands, 2004.

Quantitative Analysis of Austenite Content in Cast Low Carbon Martensitic Stainless Steel by X-Ray Diffraction

XIONG Yun-long, WANG Zeng-ru, ZHAO Ling, YU Hong-ruo, ZHAO Li-jun, CHEN Rui, WANG Yun-xia, SONG yang
(Shenyang Research Institute of Foundry Co., Ltd., Shenyang 110022, Liaoning, China)

Abstract:

The reversed austenite with fine grains is a common structure in cast low carbon martensitic stainless steel, and its content is closely related to the mechanical properties of the steel. The preferred orientation of the grains leads to a large error in the calculation of the volume fraction of austenite in the α - γ dual phase structure. A simple method for calculating the volume fraction of austenite with obvious preferred orientation in a α - γ dual-phase structure is developed by introducing the orientation probability, and the intensity factor for Cu-K α is supplemented. The sampling from the ZG0Cr13Ni5Mo turbine wicket gate casting and testing results show that, in the X-ray diffraction patterns, the {110}, {200} and {211} diffraction peaks of α phases and the {111} diffraction peaks of γ phases can be calibrated. The volume fraction of austenite is 0.56% by using the method this paper described, and the volume fractions obtained by traditional methods are 0 and 1.91% respectively. The EBSD test results show that the γ phase has {111} preferred orientation, and the content is about 0.4%. The comparison results show that the method proposed in this paper has high reliability.

Key words:

low carbon martensitic stainless steel; reversed austenite; volume fraction; X-ray diffraction; intensity factor; preferred orientation