固溶处理对 00Cr25Ni7Mo3N 双相不锈钢超塑性和连接性能的影响

陈晓辉¹⁾ 任学平^{1) \boxtimes} 徐 π^{1} 佟建国¹⁾ 张海岩²⁾

北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083 2) 中钢设备有限公司,北京 100080
 ☑通信作者: E-mail: rxp33@ mater. ustb. edu. cn

摘 要 采用不同固溶工艺处理后的 00Cr25Ni7Mo3N 双相不锈钢 ,在恒温的热拉伸试验机上进行超塑性测试 ,通过 Cleeble 3500 热模拟试验机进行超塑性扩散连接实验研究 ,并采用扫描电镜对固溶处理金相及连接试样界面孔洞进行观察. 结果表 明 ,由于固溶处理温度不同 α 相和 γ 相体积比(x_{α}/x_{γ}) 不同. 超塑性拉伸测试中 ,在同一变形条件下 ,随着初始 x_{α}/x_{γ} 的增大 , 延伸率和峰值应力相应增大. 固溶温度为 1350 ℃ 的试样 ,在 960 ℃ 、1 × 10⁻³ s⁻¹条件下拉伸 ,延伸率达到 1186%; 超塑性扩散 连接在 1100 ℃ 温度下进行时 ,压力加载形式不同 ,扩散连接界面结合机理不同 ,但加载形式对试样的界面剪切强度影响不大. 在连接过程中 ,界面孔洞闭合情况和滞留位置与晶界迁移的相对速度有关. 关键词 不锈钢; 超塑性; 应变速率; 连接; 剪切强度

分类号 TG453⁺.9; TG142.71

Effect of solution treatment on the super plasticity and bonding property of 00Cr25Ni7Mo3N duplex stainless steel

 $\textit{CHEN Xiao-hui}^{11} \text{ , REN Xue-ping}^{11} \boxtimes \text{ , XU Hui}^{11} \text{ , TONG Jian-guo}^{11} \text{ , ZHANG Hai-yan}^{21}$

1) School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China

2) Sinosteel Equipment & Engineering Co. Ltd., Beijing 100080, China

Corresponding author: E-mail: rxp33@ mater. ustb. edu. cn

ABSTRACT 00Cr25Ni7Mo3N duplex stainless steel was treated by different solutions, its super plastic deformation was tested on an isothermal tensile machine, and the diffusion bonding by super plastic deformation was performed on a Gleeble 3500 thermal simulator. The solution treated microstructures and the bonding interface voids were observed by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that the volume ratio of α phase to γ phase (x_{α}/x_{γ}) varies with the solution temperature. During the tensile process, the elongation and the peak stress increase with the initial value of x_{α}/x_{γ} increasing under the same deformation condition. The elongation of the specimen solution-treated at 1350 °C reaches to 1186% at a deformation temperature of 960 °C and a strain rate of $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. At a bonding temperature of 1100 °C the diffusion bonding mechanism depends on loading modes , but the influence of loading modes on the interfacial shear strength is not significant. During the bonding , the closure degree and retention position of the interfacial voids are related with the relative migration velocity of grain boundaries.

KEY WORDS stainless steel; superplasticity; strain rate; bonding; shear strength

双相不锈钢是指室温组织由铁素体和奥氏体双 相组成的不锈钢,且两相体积比例接近1:1. 与铁素 体不锈钢和奥氏体不锈钢相比,双相不锈钢不仅具 有良好的耐蚀性、加工性等综合性能,同时也是钢铁 材料中仅有的几种具有超塑性的材料之一. 目前双 相不锈钢已经广泛应用于石油化工、船舶和造纸等 领域[1-4].

近年来,国内外很多学者对双相不锈钢的超塑 性^[5-8]和连接性^[9-17]进行了一系列基础性研究. 1997年日本采用双相不锈钢超塑性材料成功制备 出了客机用盥洗盆^[18];而国内尚无双相不锈钢的超 塑性成形/扩散连接的应用实例.由于两相比例会

收稿日期: 2011-07-08

基金项目: 教育部高等学校科技创新工程重大项目培育资金资助项目(2010-09)

影响到材料的超塑性和焊接性能,而当化学成分一 定时,固溶处理温度对两相比例起关键作用,所以本 文旨在以双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo3N 为研究对象, 研究不同固溶工艺处理后的显微组织以及两相体积 比(x_α/x_γ)对其超塑性变形和超塑性扩散连接的影响, 并分析了连接加载方式对超塑性扩散连接的影响.

1 实验材料与方法

实验材料为采用电弧炉冶炼→炉外精炼→连铸 →热轧生产的双相不锈钢 00Cr25Ni7Mo3N,其化学 成分(质量分数)为:0.02%C=0.54%Si=1.04%Mn= 0.09%Cu=7.00%Ni=3.85%Mo=0.28%N=0.003% S=24.96%Cr=0.028%P.将热轧试验钢板沿轧向切 取试样,试样尺寸是140mm×70mm×12mm,在箱 式加热炉SRJX=8=13A中进行固溶处理,固溶处理 温度是1000~1350℃,保温时间30min,水淬.试 样经粗磨、精磨和抛光后,用王水侵蚀,利用扫描电 镜对显微组织进行观察,采用ImageTool软件测量 α 和 γ 晶粒大小并计算 α 和 γ 双相的体积比(x_{α}/x_{γ}).

将固溶处理后的试样去氧化皮后 进行冷轧 变 形量 60%. 冷轧后分别进行超塑拉伸测试和超塑性 扩散连接实验. 超塑性拉伸测试在 SK10-70 × 300 恒温试验拉伸机上进行,试样采用涂覆高温涂料防 止氧化. 超塑拉伸温度为 960 ℃,应变速率为 1 × 10⁻³ s⁻¹. 超塑性扩散连接分两个方案进行: 方案 A 是恒定压力状态超塑性扩散连接,即连接温度为 1100 ℃ 保温 10 min 加载连接压力为 10 MPa,恒定 温度不变 保持加载压力的状态 连接时间为 5 min, 之后利用循环氩气快速冷却; 方案 B 是恒定应变速 率状态超塑变形扩散连接,即连接温度为1100℃, 保温 10 min,应变速率为1×10⁻³ s⁻¹,变形量为 20% ,之后利用循环氩气快速冷却. 扩散连接过程 是在 Gleeble-3500 热模拟试验机的真空室进行,真 空度为 1.3 × 10⁻⁶ MPa. 在力学试验机上进行连接 试样的界面结合剪切强度测试.

2 结果与分析

2.1 固溶处理显微组织

对于双相不锈钢来说,虽然尚无对钢中两相比例的具体标准要求,但两相比例的控制直接影响到 材料的超塑性、焊接性能及耐蚀性能. 当钢的化学 成分一定时,固溶处理温度成为关键因素. 随着固 溶处理温度的升高,晶粒尺寸和晶粒形貌均发生变 化. 图1是不同温度固溶处理的扫描电镜照片. 从 图中可以看出,随着固溶处理温度的升高,晶粒发生 回复和再结晶长大 α 晶粒和 γ 晶粒逐渐长大 ,并由 固溶处理前热轧加工的带状组织转变为各向同性的 等轴组织.由于固溶处理温度在 1000 °C 以上 ,故没 有发现 σ 相的析出.

图 2 给出了不同温度固溶处理后试样的 α 和 γ 晶粒尺寸分布以及双相平均晶粒尺寸与 x_a/x_a关系 曲线. 从图中可以看出 随着固溶温度的提高 α 相 含量呈近线性增加,而 γ 相含量下降 x_{α}/x_{γ} 持续增 大. 同时 α 晶粒和 γ 晶粒随着温度的升高而迅速长 大: 当固溶温度为 1050 ℃ 时 α 晶粒和 γ 晶粒均较 小 晶粒尺寸均在 6~20 μ m 范围内 x_{α}/x_{γ} 约为 1.2; 当固溶温度升高到 1200 ℃时 α 晶粒尺寸在 13~45 μm 范围内分布 γ晶粒尺寸在 7~35 μm 范围内分 布 x_{α}/x_{γ} 约为 1.4; 当固溶温度为 1 300 °C 时 α 晶粒 尺寸在 15~72 µm 范围内分布 ry 晶粒尺寸在 20~ 65 μm 范围内分布 χ_α/χ_γ约为2.2. 从图2(a) 和(b) 可以看出:随着固溶处理温度的升高 α 晶粒不断长 大,并吞并周围较小尺寸的γ晶粒;当固溶处理温 度超过1200 ℃ 时 _α 相含量迅速增加 ,从而两相比 $例不再为 1:1 \alpha 和 \gamma 彼此生长制约失衡 从而使得$ α 晶粒长大速度较快.

2.2 超塑性

根据文献[19],双相不锈钢在 850~1050 ℃温 度区间内 在 3 × 10⁻⁴ ~ 5 × 10⁻² s⁻¹ 进行超塑性恒 温拉伸可以得到较高的延伸率. 图 3 是超塑性拉伸 后的试样照片;图4给出了不同固溶处理后双相不 锈钢经冷轧变形(变形量 60%),在 960 ℃保温 5 min ,应变速率 1 × 10⁻³ s⁻¹进行超塑性恒温拉伸得 到的延伸率、峰值应力及初始 x_{α}/x_{γ} 曲线. 从曲线图 可以看出 经过不同温度固溶处理后双相不锈钢的 超塑性不同. 从图 4(a) 的延伸率和 x_{a}/x_{a} 的变化曲 线可以看出:随着固溶温度的升高 x_/x,逐渐提高, 相对应的超塑性拉伸的延伸率大幅提高; 当固溶温 度为1350 ℃时 x_{α}/x_{γ} 达到3时 超塑性拉伸的延伸 率达到1186%. 从图4(b)的延伸率与峰值的变化 曲线可以看出:随着固溶温度的提高 超塑性拉伸的 延伸率和峰值应力相应提高;但在1350℃时,延伸 率达到最大值 超塑性拉伸的峰值应力为 0.7 kN 不 是最大值. 这是因为不同的固溶处理温度下,得到 的双相不锈钢的 x_a/x_a不同,双相组织晶粒尺寸不 同 在经过相同压下量的冷轧变形后 在同一条件下 进行恒温拉伸时 α 和 γ 对于超塑性变形的贡献不 同. 由于双相不锈钢在960℃保温期间 α 进行共析 分解 形成了细晶 $\gamma + \sigma$ 双相组织 所以获得了较小 的晶粒和较多的晶界,利于变形过程中进行晶粒转 动和晶界滑动,从而获得较高的延伸率.因此相对



图 1 双相不锈钢固溶处理后的扫描电镜照片. (a) 1050 ℃; (b) 1100 ℃; (c) 1150 ℃; (d) 1200 ℃; (e) 1250 ℃; (f) 1300 ℃ Fig. 1 SEM images of the duplex stainless steel with different solution temperatures: (a) 1050 ℃; (b) 1100 ℃; (c) 1150 ℃; (d) 1200 ℃; (e) 1250 ℃; (f) 1300 ℃



Fig.2 Grain size distribution at different solution temperatures: (a) α phase; (b) γ phase; (c) x_{α}/x_{γ}



图 3 超塑拉伸试样(960 ℃, l×10⁻³s⁻¹). (a) 拉伸前试样;(b) 1000 ℃;(c) 1050 ℃;(d) 1100 ℃;(e) 1150 ℃;(f) 1200 ℃;(g) 1250 ℃;(h) 1300 ℃;(i) 1350 ℃

Fig. 3 Super plastic deformed specimens at 960 °C and 1 × 10⁻³ s⁻¹: (a) specimen before deformation; (b) 1000 °C; (c) 1050 °C; (d) 1100 °C; (e) 1150 °C; (f) 1200 °C; (g) 1250 °C; (h) 1300 °C; (i) 1350 °C





Fig. 4 Curves of super plastic deformation tensile tests: (a) elongation and x_{α}/x_{γ} ; (b) elongation and peak stress

高的 x_{α}/x_{γ} ,可以获得相应高的延伸率 ,也即更好的 超塑性.

2.3 连接性能

超塑性扩散连接是利用双相不锈钢在超塑性状 态下具有低应力黏性流动的特点以及原子沿应力方 向扩散来实现界面两侧母材的冶金结合. 经固溶处 理的试样在 60% 冷变形后,分别进行两个方案的超 塑性扩散连接:(1)方案 A,恒定压力状态下的扩散 连接,即在1100℃时,施加连接压力10 MPa,连接 5 min; (2) 方案 B, 恒定应变速率变形状态下的扩散 连接 即在1100℃时 ,应变速率1×10⁻³ s⁻¹ ,变形 20%进行的超塑性扩散连接.图5给出了不同温度 固溶处理的界面结合剪切强度曲线. 从图中可以看 到 不同固溶处理试样在方案 A 和方案 B 两种连接 形式下得到的界面结合剪切强度值相差不大,也就 是说 在连接温度相同和连接时间接近相等的情况 下 在连接试样变形较小(≤20%)的情况下 持续 变化的压力加载方式和恒定的连接压力对于界面结 合过程作用是大体相同的 都是促使试样表面紧密 贴合 形成连接界面.

图 6 是在 1 100 ℃ 时,施加连接压力 10 MPa,连 接 5 min 的恒定压力超塑性扩散连接界面扫描电镜 照片.从图中可以看出,由于固溶处理温度的不同, 初始晶粒尺寸不同.当固溶温度为 1 000 ℃ 时,界面 晶粒尺寸为 5 ~ 9 μm,界面孔洞尺寸约为 0.76 μm, 且未闭合的孔洞位于晶界交汇的三棱处,如图 6(a) 所示;当固溶温度为 1 150 ℃时,界面晶粒尺寸为1 ~





5 µm ,界面孔洞尺寸约为 0.32 µm ,且未闭合的孔洞 位于界面晶粒内部靠近晶界的位置,如图 6(c) 所 示;当固溶温度为1250℃时,界面晶粒尺寸为1~7 μm 界面孔洞尺寸约为 0.36 μm ,且未闭合的孔洞 位于晶界交汇的三棱处 如图 6(d) 所示. 对比可以 看出 连接界面晶粒的晶界在连接压力的作用下 ,有 弯曲迁移的趋势 依附在界面晶粒晶界上的较小尺 寸的界面孔洞 随着晶界迁移而逐渐闭合 而依附在 界面晶粒晶界上的较大尺寸的孔洞 ,由于连接界面 晶粒的晶界在连接压力的作用下,摆脱界面孔洞的 钉扎 向前迁移 连接压力和连接时间相同 ,所以较 大尺寸孔洞没有完全闭合而滞留在晶粒内部. 位于 晶粒晶界交汇的三棱交线处的孔洞,由于压力的作 用在晶界三棱线处得到制衡,从而难以发挥压力产 生的应力梯度对扩散的作用. 同时由于连接界面晶 粒尺寸相差不大,也就是说位于晶粒晶界三棱处的

未闭合孔洞的数量相近 ,所以对于焊合率的影响程

度接近相同.



图 6 不同固溶温度处理后的试样恒压力超塑性变形扩散连接的扫描电镜照片(1100 ℃,10 MPa 5 min). (a) 1000 ℃;(b) 1100 ℃;(c) 1150 ℃;(d) 1250 ℃

Fig. 6 SEM images of the bonding specimens deformed at 1100 °C and 10 MPa for 5 min , after being treated at different solution temperatures: (a) 1000 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C; (d) 1250 °C

图 7 是在 1 100 ℃,应变速率为 1 × 10⁻³ s⁻¹,变 形为 20% 时进行的超塑性扩散连接界面的扫描电 镜照片.从图中可以看出,由于固溶处理温度不同 导致初始晶粒尺寸不同,所以在待连接界面处晶界 迁移和界面孔洞闭合情况不同.当固溶处理温度为 1000~1100 ℃时,如图 7(a) 和(b) 所示,界面晶粒 尺寸为 3~9 µm,界面孔洞尺寸约为 0.6 µm,且未闭 合的孔洞位于晶界交汇的三棱处,界面晶粒越过连 接界面长大,这是由于固溶处理温度为 1000~1100 ℃的连接试样的原始晶粒尺寸较小,在超塑性变形



图 7 不同固溶温度处理后试样恒应变速率超塑性变形扩散连接的扫描电镜照片(1100 ℃,1×10⁻³ s⁻¹,变形 20%). (a) 1000 ℃;(b) 1100 ℃;(c) 1150 ℃;(d) 1250 ℃

Fig. 7 SEM images of the bonding specimens deformed at 1100 °C and 1×10^{-3} s⁻¹ by 20% reduction , after being treated at different solution temperatures: (a) 1000 °C; (b) 1100 °C; (c) 1150 °C; (d) 1250 °C

过程中,容易发生晶粒的转动和晶界的滑动. 在恒 定应变速率所产生的应力梯度的作用下,界面晶粒 发生转动,在待连接界面处的表面晶粒晶界向前推 移,依附在晶界上的界面孔洞随着晶界的滑动而迁 移,并逐渐减小. 当固溶处理温度为1150~1250℃ 时,如图7(c)和(d)所示,界面晶粒尺寸为1~11 μm,界面孔洞尺寸约为0.5μm,且未闭合的孔洞将 界面晶粒晶界钉扎成多段向前推移的波浪形曲线. 这是由于固溶处理温度为1150~1250℃的连接试 样的原始晶粒尺寸较大,大晶粒相对小晶粒发生转 动相对困难,且晶界的平直化使得晶界迁移速度较 慢. 依附在界面的孔洞钉扎晶界成多段晶界,从而 在持续恒定的应力梯度作用下,晶界在相邻孔洞间 发生弯曲迁移.

3 结论

(1) 随着固溶温度的升高 α 相含量增多 x_{α}/x_{γ} 持续增大 晶粒发生再结晶长大. α 相和 γ 相由 固溶处理前热轧加工的带状交替分布转变为各向同 性的等轴组织形貌.

(2) 在 960 °C,保温 5 min 应变速率为 1 × 10⁻³ s⁻¹进行超塑性恒温拉伸. 拉伸前试样中 α 相含量 越高,超塑性拉伸的延伸率和峰值应力相应越高. 在拉伸过程中 α 相共析分解所形成的细晶 γ + σ 双 相组织是超塑性拉伸高延伸率的关键因素.

(3) 在连接温度和时间相同的情况下,持续变 化的压力加载方式和恒定不变的压力对于界面的结 合作用机理不同.同时,超塑变形引起晶粒转动和 晶界迁移以及原子沿应力方向的扩散可以获得牢固 的连接接头.

参考文献

- [1] Tan H , Jiang Y M , Deng B , et al. Effect of annealing temperature on the pitting corrosion resistance of super duplex stainless steel UNS S32750. *Mater Charact*, 2009, 60(9): 1049
- [2] Kim S T , Kim S Y , Lee I S , et al. Effects of shielding gases on the microstructure and localized corrosion of tube-to-tube sheet welds of super austenitic stainless steel for seawater cooled condenser. *Corros Sci* , 2011 , 53(8): 2611
- [3] Deng B , Jiang Y M , Gao J , et al. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. J Alloys Compd , 2010 , 493 (1/2): 461
- [4] García C , Martín F , Blanco Y , et al. Effect of ageing heat treatments on the microstructure and intergranular corrosion of powder metallurgy duplex stainless steels. *Corros Sci*, 2010, 52 (11):

3725

[5] Zhang P X , Ren X P , Xie J X , et al. Superplasticity mechanism of duplex stainless steels. J Univ Sci Technol Beijing , 2005 , 27 (1): 68
 (1): 68

(张沛学,任学平,谢建新,等.双相不锈钢超塑性变形机理.北京科技大学学报 2005 27(1):68)

- [6] Zhang P X, Ren X P, Xie J X, et al. Effect of strain-induced transformation on grain refinement of SAF2205 during superplastic deformation. J Univ Sci Technol Beijing, 2004, 26(1):56 (张沛学,任学平,谢建新,等. 形变诱导析出在 SAF2205 超塑 组织细化中的作用. 北京科技大学报 2004 26(1):56)
- [7] Jorge A M , Reis G S , Balancin O. Influence of the microstructure on the plastic behaviour of duplex stainless steels. *Mater Sci Eng* A ,2011 ,528(6): 2259
- [8] Ahamad N W, Jauhari I, Azis S A A, et al. Kinetics of carburizing of duplex stainless steel (DSS) by superplastic compression at different strain rates. *Mater Sci Eng A*, 2010, 527(16/17): 4257
- [9] Matsushita M, Ogiyama H, Suko T, et al. Study on solid-phase welding of duplex stainless steel with carbon steel based on superplasticity and consideration of the cyclic fatigue fracture behavior. *Mater Chem Phys*, 2009, 114(2/3): 599
- [10] Kannan T , Murugan N. Effect of flux cored arc welding process parameters on duplex stainless steel clad quality. J Mater Process Technol , 2006 , 176(1-3): 230
- [11] Kundu S, Sam S, Chatterjee S. Interface microstructure and strength properties of Ti-6Al-4V and microduplex stainless steel diffusion bonded joints. *Mater Des*, 2011, 32(5): 2997
- [12] Kurt B , Çalik A. Interface structure of diffusion bonded duplex stainless steel and medium carbon steel couple. *Mater Charact* , 2009 , 60(9): 1035
- [13] Pekkarinen J, Kujanpää V. The effects of laser welding parameters on the microstructure of ferritic and duplex stainless steels welds. *Phys Procedia*, 2010, 5: 517
- [14] Wang X Y, Zhang L, Lu M X. Microstructure and properties of dissimilar weldment between duplex stainless steel and micro-alloyed steel. J Univ Sci Technol Beijing, 2008, 30(2): 131
 (王晓燕 涨雷 路民旭.双相不锈钢与微合金钢异金属焊接 接头的组织及性能. 北京科技大学学报 2008, 30(2): 131)
- [15] Sato Y S , Nelson T W , Sterling C J , et al. Microstructure and mechanical properties of friction stir welded SAF 2507 super duplex stainless steel. *Mater Sci Eng A* , 2005 , 397(1/2): 376
- [16] Saeid T , Abdollah-zadeh A , Shibayanagi T , et al. On the formation of grain structure during friction stir welding of duplex stainless steel. *Mater Sci Eng A* , 2010 , 527(24/25): 6484
- [17] Ureña A , Otero E , Utrilla M V , et al. Weldability of a 2205 duplex stainless steel using plasma arc welding. J Mater Process Technol , 2007 , 182(1-3): 624
- [18] Osada K. Commercial applications of superplastic forming. J Mater Process Technol , 1997 , 68(3): 241
- [19] Zhang P X , Ren X P , Xie J X. Superplastic deformation of commercial 00Cr22Ni5Mo3N0. 17 duplex stainless steel. J Univ Sci Technol Beijing , 2003 , 10(2): 49