

时效温度对 890 MPa 级含铜钢组织与性能的影响

阚立烨, 叶其斌, 王益民, 王昭东

(东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 根据纳米析出强化机制,设计了一种屈服强度为 890 MPa 的超高强海洋工程用钢——NEU890 钢. 在相同固溶条件下,研究了时效温度对 NEU890 钢显微组织、室温拉伸性能、 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ Charpy 冲击功的影响. 用透射电子显微镜分析纳米级析出相分布,并计算出其强度贡献值. 结果表明,固溶态试样屈服强度为 852 MPa, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效屈服强度达到峰值 1 026 MPa,呈现典型时效析出强化特征. NEU890 钢的脆性时效温度区间为 $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. 当时效温度为 $550\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, NEU890 钢的屈服强度为 $994\sim 910\text{ MPa}$, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功为 $108\sim 166\text{ J}$,可满足 EQ91 钢拉伸和冲击性能指标要求.

关 键 词: 时效温度;纳米析出强化;超高强海洋工程用钢;EQ91;890 MPa 级

中图分类号: TG 142

文献标志码: A

文章编号: 1005-3026(2020)04-0499-06

Effect of Aging Temperatures on Microstructure and Mechanical Properties of 890 MPa Grade Copper-Bearing Steel

KAN Li-ye, YE Qi-bin, WANG Yi-min, WANG Zhao-dong

(State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China.

Corresponding author: YE Qi-bin, E-mail: qibinye@hotmail.com)

Abstract: According to nano-precipitates strengthening mechanism, an ultra-high strength steel for marine engineering (NEU890) was designed with yield strength of 890 MPa. Under the same solid solution conditions, the effects of aging temperature on microstructure, tensile property at room temperature and Charpy impact at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ were studied. The distribution of nano-sized precipitates was analyzed by transmission electron microscopy and the strengthening contribution was estimated. The results showed that the yield strength of the solid solution sample is 852 MPa, and the aging yield strength at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ can reach the peak value of 1 026 MPa, which is achieved by a typical aging precipitation strengthening. The brittle aging temperature range of NEU890 steel is $300\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$. When the aging temperature is $550\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, the yield strength becomes $994\sim 910\text{ MPa}$ and the impact energy at $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ is $108\sim 166\text{ J}$, which can meet the tensile and impact requirements of EQ91 steel.

Key words: aging temperature; nano-precipitates strengthening; ultra-high strength steel for marine engineering; EQ91; 890 MPa grade

890 MPa 级钢是 ABS 等船级社规范中新的超高强级别钢种,不仅要求屈服强度高大于 890 MPa, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功高于 69 J,而且对成分碳当量(C_{eq})也有严格限制^[1-2]. 前期研究表明在钢中添加 0.8% 以上的 Cu 并采用合理工艺,可以在钢中形成高密度纳米尺寸的富 Cu 析出相,起到明显的析出强化效果,因此发展出了一

类含 Cu 低碳低合金高强度钢,如 ASTM A710, HSLA-80/100 等^[3-8]. 对于含铜钢,在 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上进行热加工时会出现明显的热裂现象,而在钢中添加较高含量的 Ni 元素可以提高钢中 Cu 的溶解度,解决钢在高温热加工时的热裂问题. 此外, Ni 可以降低富 Cu 相形核的应变能和基体与富 Cu 相之间的界面能,从而降低形核的临界能,

收稿日期: 2019-05-25

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(N160712001); 国家重点研发计划项目(2016YFB0300300); 装备预研教育部联合基金资助项目(6141A020222).

作者简介: 阚立烨(1993-),男,辽宁绥中人,东北大学博士研究生;王昭东(1968-),男,安徽怀宁人,东北大学教授,博士生导师.

促进富 Cu 相析出^[9]. HSLA 系列钢不仅强度和韧性较高,而且因碳当量较低,具有优异的焊接性能,可以实现较低预热或无预热焊接,明显减少了结构建造和维修成本,在海洋工程、耐候桥梁及舰船结构中得到批量应用^[10].

本文以满足 ABS 船级社规范中 EQ91 钢强度、韧性和碳当量为研究目标,采用低碳含 Cu 成分体系设计,用 Thermo – Calc 软件计算热力学平衡相分数随温度的变化,通过实验主要研究时效温度对钢显微组织、析出相尺寸、拉伸性能和 –40 ℃冲击功的影响,并探讨纳米析出相的析出强化贡献值,获得了满足力学性能要求的时效温度范围,为 890 MPa 钢工业化时效工艺提供

指导.

1 实验材料及方法

NEU890 钢的化学成分如表 1 所示. 采用 0. 05% C, Ni – Cu – Cr – Mo 体系和 Nb 微合金化成分设计,在真空中频感应炉冶炼后浇铸成 50 kg 钢锭,并锻造成 50 mm × 100 mm 矩形截面尺寸坯料. 坯料加热至 1 200 ℃保温 3 h 后用 ϕ 450 轧机热轧. 采用两阶段轧制工艺: ① 开轧温度为 1 100 ℃,终轧温度为 1 050 ℃; ② 中间坯待温至 900 ℃进行第二阶段轧制,终轧温度为 850 ℃,终轧厚度为 12. 5 mm,轧后空冷至室温.

表 1 NEU890 钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of NEU890 steel (mass fraction)

C	Si	Mn	Cu	Ni	Mo	Cr	Nb	S	P	Fe
0. 05	0. 25	1. 00	1. 30	3. 40	0. 60	0. 60	0. 02	≤0. 002	≤0. 008	其余

热处理工艺如图 1 所示,试样加热到 910 ℃保温 1 h 后在水槽中淬火. 淬火态试样分别选取 300 ~ 350 ℃不同温度保温 1 h 后水冷至室温.

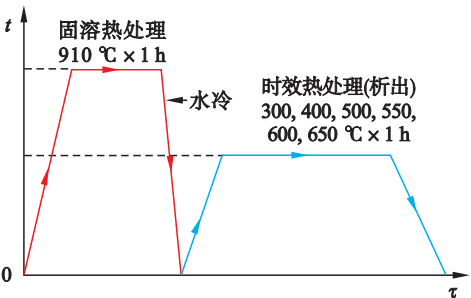


图 1 固溶 – 时效热处理工艺示意图
Fig. 1 Schematic diagram of solid solution-aging heat treatment process

热轧、淬火和时效处理的试样根据国家标准 GB/T 228. 1—2010 在 Instron 4206 试验机上进行室温拉伸试验,拉伸试样平行段直径为 5 mm,原始标距为 25 mm. 冲击实验依据 GB/T 229—2007 《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》在 ZBC2452 – B 摆锤冲击试验机上进行,沿轧制方向加工 10 mm × 10 mm × 55 mm 标准 V 型缺口冲击试样,在 –40 ℃下完成三次冲击实验并取平均值. 金相试样经研磨、抛光后,用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀后在光学显微镜观察组织. 先用砂纸研磨 TEM 试样至约 50 μ m 厚,再在 10% 的高氯酸酒精溶液中电解双喷,并用 TECNAIG²F20 场发射透射电子显微镜观察基体组织形貌和析出相尺寸、分布.

2 实验结果

2. 1 热力学平衡相随温度的变化

NEU890 钢 Thermo – Calc 热力学计算的平衡相随温度的变化曲线如图 2 所示. 铁素体/奥氏体平衡转变温度 A_{e3} 为 735 ℃, Cu 析出温度范围在 685 ℃以下, $M_{23}C_6$, M_2C 和 M_6C 是主要合金碳化物类型,在 500 ~ 700 ℃范围内 M_6C 和部分 $M_{23}C_6$ 转变为 M_2C , NbC 在 1 000 ℃以下析出且含量稳定. 当从 400 ℃升高至 600 ℃时,钢中 Cu 析出量从 1. 0% 缓慢减少至 0. 85%; 高于 600 ℃时, Cu 析出相快速溶解至基体中. 因此,在制定热处理工艺时,要避免时效温度过高,使 Cu 析出相的量快速降低而失去了析出强化效果.

2. 2 时效温度对 NEU890 钢显微组织的影响

NEU890 钢淬火态在 400, 500, 600 ℃时效 1 h 后的光学显微组织如图 3 所示. 在图 3a 中,淬火态基体组织为马氏体 (M) 和少量粒状贝氏体 (GB). 在图 3b ~ 3d 中,时效热处理对基体组织形貌改变不明显,仍然保持了马氏体板条和粒状贝氏体形貌. 时效处理后 NEU890 钢典型 TEM 照片如图 4 所示, TEM 观察表明 550, 600 ℃高温时效处理后,马氏体板条宽度仍处在 150 ~ 400 nm 的细小尺寸范围内,说明 NEU890 钢的马氏体时效稳定性较好.

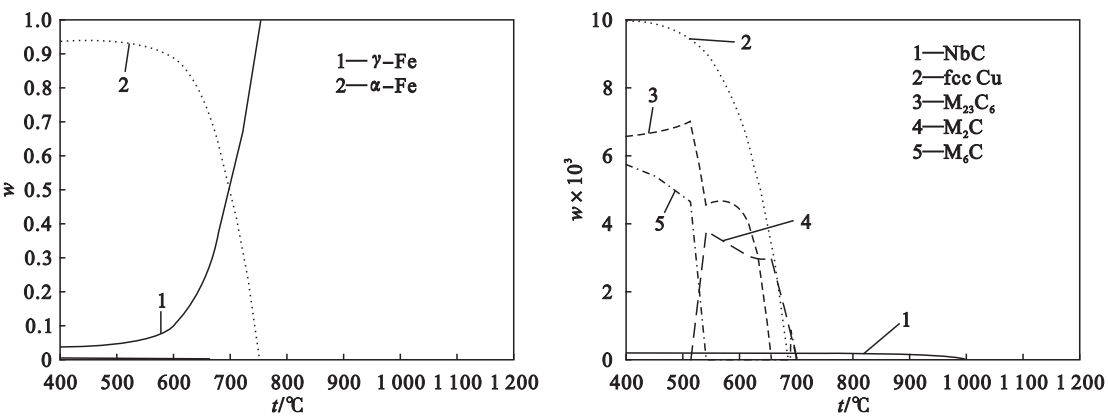


图 2 NEU890 钢中平衡相随温度的变化曲线
Fig. 2 Equilibrium phase mass fraction as function of temperature for NEU890 steel

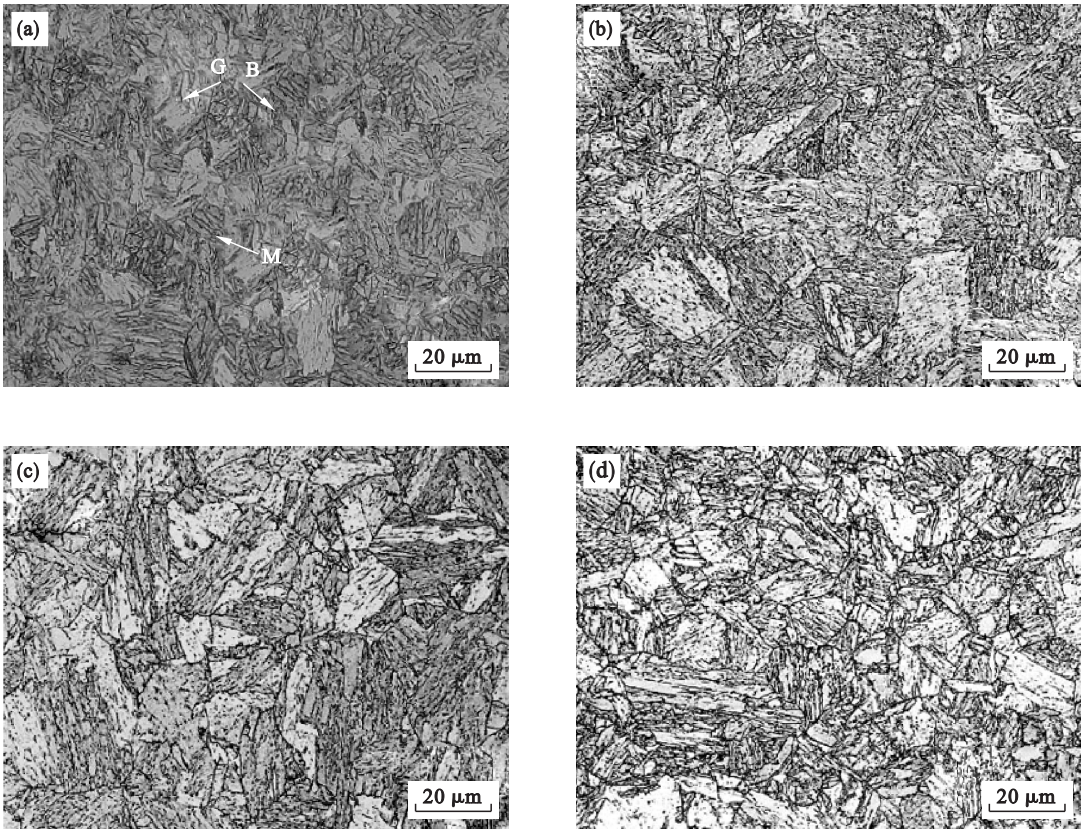


图 3 时效温度对 NEU890 钢显微组织的影响
Fig. 3 Effect of aging temperature on microstructure of NEU890 steel
(a)—淬火态；(b)—400 °C；(c)—500 °C；(d)—600 °C.

600 °C 时效后 NEU890 钢中析出颗粒的 TEM 照片及 EDS 成分分析如图 5 所示,结果表明在该条件下基体上形成了纳米尺度的 Cu 析出相.

2.3 时效温度对 NEU890 钢力学性能影响

热轧态、淬火态与时效态 NEU890 钢的拉伸性能与 -40 °C 冲击功如图 6 所示. 热轧态、淬火态 NEU890 钢的屈服强度分别为 825, 852 MPa, -40 °C 冲击功分别为 106, 102 J. 经 400 °C 时效处理后钢的屈服强度升高至 1 009 MPa, 这与马氏体

钢低温回火屈服强度降低趋势相反,表明低温时效过程纳米级析出相起到主要作用. 500 °C 时效出现峰值屈服强度 1 026 MPa; 进一步提高时效温度,屈服强度持续降低,650 °C 时效后屈服强度降低到 825 MPa,这一过程主要受到马氏体基体回火软化和 Cu 析出相长大的影响. 与屈服强度随时效温度变化趋势不同,抗拉强度随时效温度的升高持续降低,断后伸长率随时效温度的升高而持续增加.

在 -40 ℃ 下, NEU890 钢冲击功随时效温度升高的变化趋势与屈服强度正好相反, 可分为降低、脆化和提高三个阶段: 时效温度由 300 ℃ 升高至 400 ℃ 时, 冲击功由 112 J 降低至 56 J; 脆化时

效温度范围为 400 ~ 500 ℃ 时, 冲击功仍高于 50 J; 当时效温度高于 500 ℃ 时, 冲击功可持续提高至 188 J.

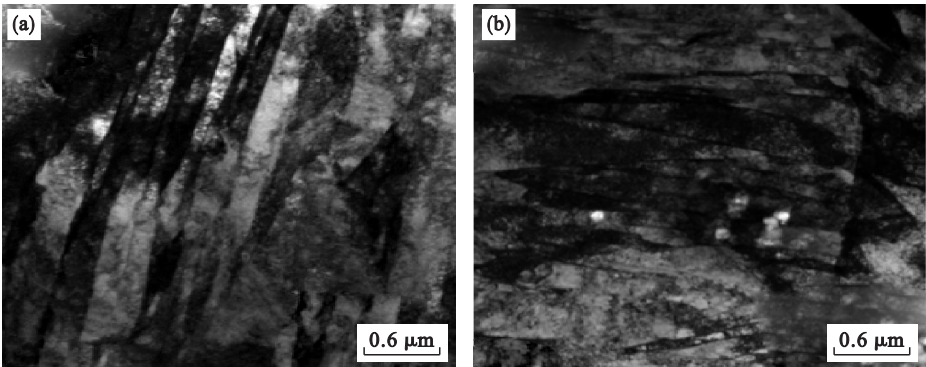


图 4 时效处理后 NEU890 钢的典型 TEM 照片
Fig. 4 Typical TEM images of NEU890 steel after aging treatment
(a)—550 ℃; (b)—600 ℃.

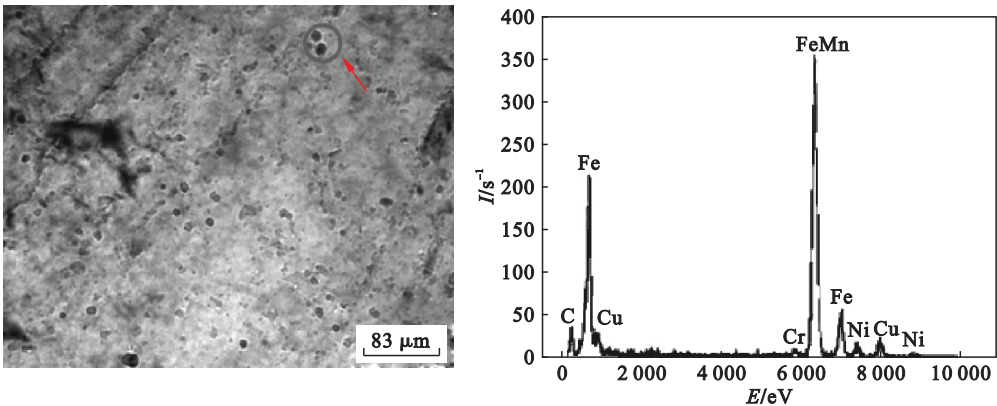


图 5 纳米级富 Cu 析出能谱分析
Fig. 5 Analysis of precipitation energy spectrum of nano-rich Cu

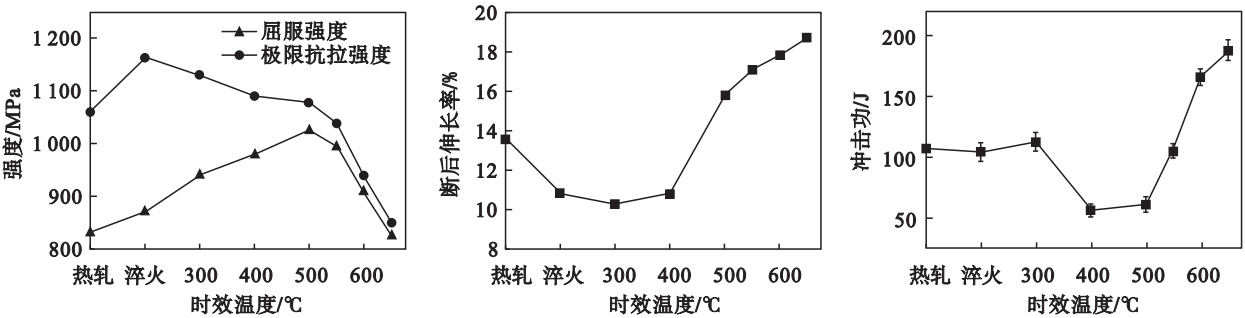


图 6 时效温度对 NEU890 钢拉伸性能和 -40 ℃ 冲击功的影响
Fig. 6 Effect of aging temperature on tensile properties and impact energy at -40 ℃ of NEU890 steel

在 550 ~ 600 ℃ 时效时, NEU890 钢屈服强度为 994 ~ 910 MPa, -40 ℃ 下冲击功为 108 ~ 166 J, 满足 EQ91 超高强海洋工程用钢性能指标.

3 讨 论

NEU890 钢中纳米级析出相的析出强化是主

要的屈服强度增量. 含铜钢中析出强化机制仍是具有争议的研究问题,这主要是由于纳米级析出相成分、弹性模量及其与位错的相互作用机制有很多不确定性^[11-12],但在许多研究中,Russell – Brown 强化模型比 Orowan 模型更能合理地解释含铜钢中纳米级析出相的析出强化机制^[9,13].

Russell – Brown 模型基于析出相颗粒与基体弹性模量存在的差异,对位错切过析出相而产生的强度升高值进行理论计算^[14-15]. 因纳米级析出相而提高的屈服强度可表示为

$$\sigma_p = 0.8M \frac{Gb}{L} \left[1 - \left(\frac{E_p}{E_m} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \sin^{-1} (E_p/E_m) \leq 50^\circ. \quad (1)$$

式中: M 为泰勒参数, $M = 3$; b 为基体中柏氏矢量, $|b| = 0.25 \text{ nm}$; G 为剪切模量, $G = 80 \text{ GPa}$; E_p

为析出相中位错线能量, J ; E_m 为基体中位错线能量, J ; L 为滑移平面上析出相平均距离, nm . E_p/E_m 的值取决于析出相的平均直径:

$$\frac{E_p}{E_m} = \frac{E_p^\infty}{E_m^\infty} \frac{\lg \frac{R}{r_0}}{\lg \frac{r}{r_0}} + \frac{\lg \frac{r}{R}}{\lg \frac{r}{r_0}}. \quad (2)$$

其中: r 为位错内截止半径, $r = 2.5 b$; r_0 为位错外截止半径, $r_0 = 1\,000 r$ ^[10]; E_p^∞ , E_m^∞ 为无穷远处单位位错能量, J . 在本文中, $E_p^\infty/E_m^\infty = 0.62$.

为了研究纳米级析出相对 NEU890 钢强度提高的贡献,用 TEM 分析了 550 和 600 ℃ 时效处理后析出相的尺寸与分布,如图 7 所示. 550 ℃ 时效后基体中析出相尺寸在 2 ~ 10 nm 范围内,平均析

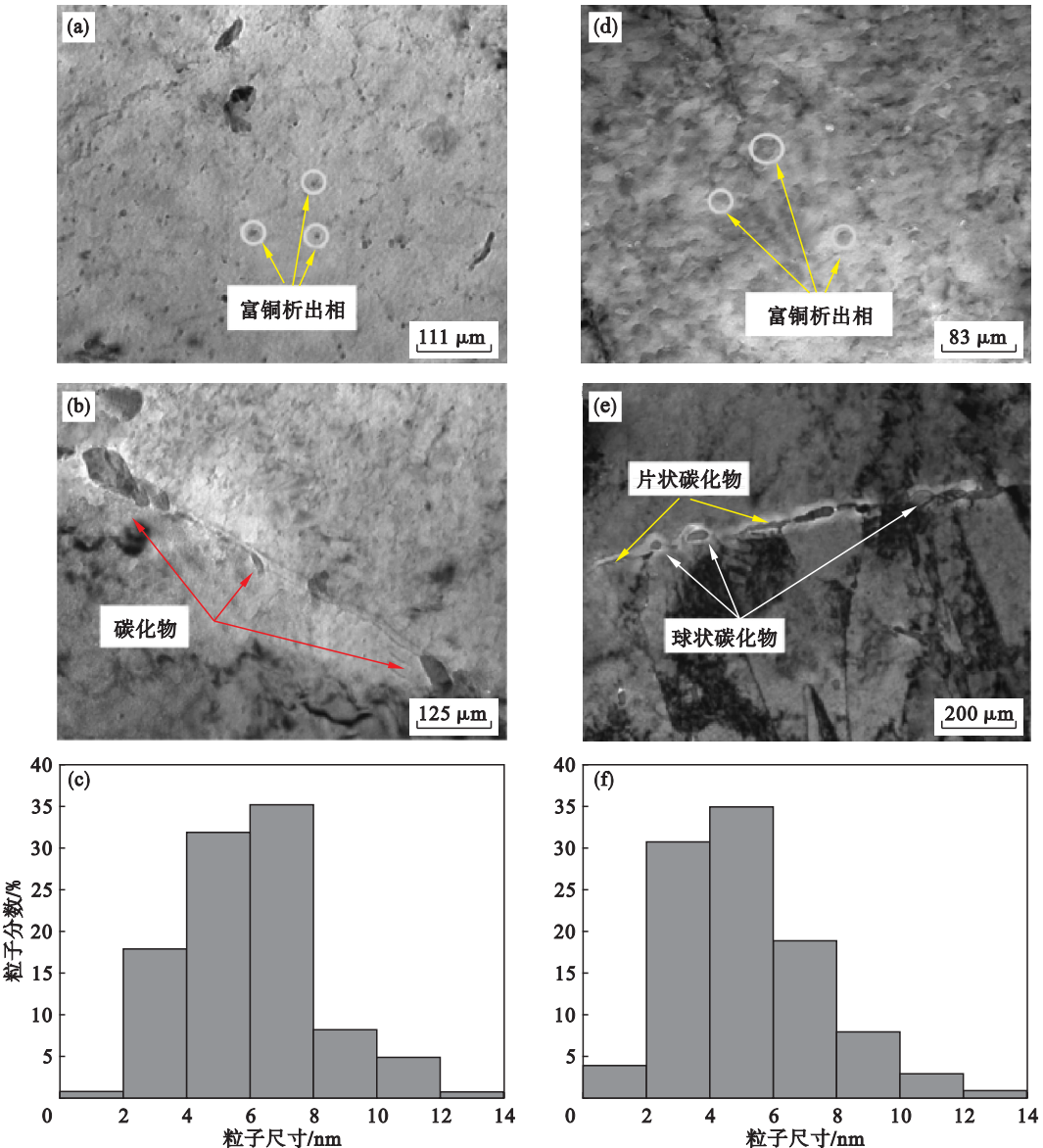


图 7 时效处理后实验钢中纳米级析出相尺寸分布
Fig. 7 Size distribution of nano-sized precipitates in the tested steel after aging treatment
(a) ~ (c) —550 ℃; (d) ~ (f) —600 ℃.

出相尺寸为 6.0 nm,其析出强化贡献为 320 MPa; 600 ℃时效后基体中析出相尺寸为 5 ~ 12 nm,平均析出相尺寸为 7.5 nm,其析出强化贡献为 290 MPa. 550 和 600 ℃时效纳米级析出相贡献计算值分别为 320 和 290 MPa,高于拉伸实验屈服强度实际增量的 142 和 112 MPa,这可能是高温时效强化效果被马氏体基体回火软化所抵消. 在图 7b 和 7e 中发现马氏体板条界面存在球化、粗化的合金碳化物,表明时效过程中马氏体板条中过饱和碳原子向界面处扩散,从而降低了马氏体板条内过饱和 C 的固溶强化贡献. 600 ℃以上高温时效由于马氏体基体软化和富 Cu 相的长大、粗化,最终表现出图 6 所示的屈服强度显著下降.

由以上分析可知,低温时效处理时,屈服强度的提高主要是由于在基体上形成了纳米级析出粒子,而高温时效时马氏体回火软化及析出相长大导致屈服强度显著下降. 冲击韧性随时效温度变化与马氏体回火过程一致. 强韧性变化说明 NEU890 钢在时效热处理过程中纳米级析出相时效强化与马氏体回火过程互相叠加,可以获得较好的强度与韧性匹配.

4 结 论

1) NEU890 实验钢时效热处理后的屈服强度增量主要机制为纳米级析出相的析出强化. 在 550,600 ℃时效纳米级析出相的析出强化贡献值分别为 320 和 290 MPa,高于拉伸实验屈服强度实际增量的 142 和 112 MPa,这可能是高温时效强化效果被马氏体基体回火软化所抵消.

2) 时效温度为 550 ~ 600 ℃时,NEU890 钢的屈服强度为 994 ~ 910 MPa, - 40 ℃下冲击功为 108 ~ 166 J,满足 EQ91 超高强海洋工程用钢性能指标.

3) NEU890 钢随时效温度变化出现的脆化和韧化现象主要是马氏体回火机制发挥作用,与马氏体板条界面碳化物形貌与尺寸有关.

参考文献:

[1] Peng Y, Peng X N, Zhang X M, et al. Microstructure and

mechanical properties of GMAW weld metal of 890 MPa class steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research, International*, 2014, 21 (5) : 539 - 544.

[2] Jain D, Isheim D, Hunter A H, et al. Multicomponent high-strength low-alloy steel precipitation-strengthened by sub-nanometric Cu precipitates and M₂C carbides [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2016, 47 (8) : 3860 - 3872.

[3] Wilson A D. High strength, weldable precipitation aged steels [J]. *JOM*, 1987, 39 (3) : 36 - 38.

[4] Wilson A D, Hamburg E G, Colvin D J, et al. Properties and microstructures of copper precipitation aged plate steels [C] // ASM International. Geauga Lake, 1988 : 259 - 275.

[5] Czzyryca E J, Link R E, Wong R J, et al. Development and certification of HSLA-100 steel for naval ship construction [J]. *Naval Engineers Journal*, 1990, 102 (3) : 63 - 82.

[6] Thompson S W, Krauss G. Copper precipitation during continuous cooling and isothermal aging of A710-type steels [J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 1996, 27 (6) : 1573 - 1588.

[7] Northeastern University. Standard specification for precipitation-strengthened low-carbon nickel-copper chromium-molybdenum-columbium alloy structural steel plates: A710/A710M-02 (2013) [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2013.

[8] Naval Sea Systems Command. Base materials for critical application: requirements for low alloy steel plate, forgings, castings, shapes, bars, and heads of HY 80/100/130 and HSLA 80/100; T9074-BD-GIB-010/0300 [S]. Los Angeles: NAVSEA Technical Publication, 2012.

[9] Jiao Z B, Luan J H, Zhang Z W, et al. Synergistic effects of Cu and Ni on nanoscale precipitation and mechanical properties of high-strength steels [J]. *Acta Materialia*, 2013, 61 (16) : 5996 - 6005.

[10] Dhua S K, Ray A, Sarma D S, et al. Effect of tempering temperatures on the mechanical properties and microstructures of HSLA-100 type copper-bearing steels [J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2001, 318 (1/2) : 197 - 210.

[11] Fine M E, Isheim D. Origin of copper precipitation strengthening in steel revisited [J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53 (1) : 115 - 118.

[12] Fine M E, Liu J Z, Asta M D, et al. An unsolved mystery: the composition of bcc Cu alloy precipitates in bcc Fe and steels [J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2007, 463 (1/2) : 271 - 274.

[13] Takahashi J, Kawakami K, Kobayashi Y, et al. Consideration of particle-strengthening mechanism of copper-precipitation-strengthened steels by atom probe tomography analysis [J]. *Materials Science & Engineering: A*, 2012, 535 : 144 - 152.

[14] Russell K C, Brown M. A dispersion strengthening model based on differing elastic moduli applied to the iron-copper system [J]. *Acta Metallurgica*, 1972, 20 (7) : 969 - 974.

[15] Deschamps A, Militzer M, Poole W J, et al. Precipitation kinetics and strengthening of a Fe-0. 8wt% Cu alloy [J]. *ISIJ International*, 2001, 41 (2) : 196 - 205.