

低合金超高强度钢亚结构超细化对韧性的影响*

王六定¹⁾ 丁富才¹⁾ 王佰民²⁾ 朱明³⁾ 钟英良²⁾ 梁锦奎¹⁾

1) 西北工业大学理学院, 西安 710072

2) 西北工业大学工程实践训练中心, 西安 710072

3) 西北工业大学材料学院, 西安 710072

摘要 充分利用控制相变温度、冷却与回火参数, 得到冲击吸收功 (A_{KV}) 成倍提高的系列 Si, Mn 等元素合金化的低合金超高强度结构钢 (LUHSSS). TEM, SEM 和 AFM 分析表明: LUHSSS 由纳米尺度的铁素体 (F) 板条与分布在其间的、高度稳定的膜状残余奥氏体 (A_R) 组成, 无块状不稳定 A_R 和渗碳体析出; 由若干切变单元组成的 F 板条不连续分布, 厚度范围 75—100 nm. 回火过程中, 板条内位错运动形成纳米尺寸 (<17 nm) 的均匀胞状亚结构. 显微组织的多尺度、多层次与双相性保证超高强度 ($\sigma_b > 1400$ MPa) 前提下, A_{KV} 大幅度提高至 200 J 附近. 分析了胞状亚结构对 LUHSSS 韧性的影响机制.

关键词 超高强度钢, 铁素体, 残余奥氏体, 切变单元, 冲击吸收功, 胞状亚结构

中图分类号 TF761.2, TG142.1, TG113.25 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2009)03-0292-05

INFLUENCE OF SUPER-FINE SUBSTRUCTURE ON TOUGHNESS OF LOW-ALLOYING ULTRA-HIGH STRENGTH STRUCTURE STEEL

WANG Liuding¹⁾, DING Fucui¹⁾, WANG Baimin²⁾, ZHU Ming³⁾, ZHONG Yingliang²⁾, LIANG Jinkui¹⁾

1) School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

2) Training Center for Engineering Practices, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

3) School of Materials, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072

Correspondent: WANG Liuding, professor, Tel: (029)88431664, E-mail: wangld@nwpu.edu.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50771082 and 60776822)

Manuscript received 2008-09-19, in revised form 2009-01-04

ABSTRACT A series of low-alloying ultra-high strength structure steels (LUHSSS) which contain Si, Mn as the alloying elements are developed through controlling the transformation temperature, cooling rate and tempering parameters. The observations on the microstructure by means of TEM, SEM and AFM show that LUHSSS are composed of very fine and close ferrite (F) lathes and retained austenite (A_R) of thin film shape with high stability, and no blocky A_R and cementite are observed in steels. The discontinuous F lathes consist of several shear units and their thickness range is 75—100 nm. During low temperature tempering, the dislocations in the shear units move and finally form a number of homogeneous cell substructures with the diameter less than 17 nm. Under the condition of ultra-high strength ($\sigma_b > 1400$ MPa), the multi-scale, multi-level and double-phase of microstructure significantly increase the impact absorption energy ($A_{KV} \approx 200$ J). Furthermore, the mechanism of toughness improvement caused by cell substructures is analyzed.

KEY WORDS ultra-high strength steel, ferrite, retained austenite, shear unit, impact absorption energy, cell substructure

人们经过多年研究已获得提高结构钢强度的若干有

效方法, 甚至达到超高强度级别. 但随强度的不断增加, 韧性会急剧下降, 从而使强度与韧性的相互倒置成为十分突出的矛盾, 受到国内外的普遍关注. 探索简单的热处理工艺 (无需快速冷却、机械处理等)^[1,2], 使低合金超高强度结构钢 (LUHSSS) 具有超高强度的同时韧性成倍提高, 是获得低成本、高性能结构材料急需解决的首要问题.

* 国家自然科学基金项目 50771082 和 60776822 资助

收到初稿日期: 2008-09-19, 收到修改稿日期: 2009-01-04

作者简介: 王六定, 男, 1955 年生, 教授

目前合理调整化学分配比与优化热处理工艺（特别是接近工业化生产的连续冷却与回火工艺）是实现 LUHSSS 强韧化良好结合的有效途径^[1-3]。加入 7% 的 Ni 与适量的 Mn 可使钢的韧性充分提升（冲击吸收功 $A_{KV}=120$ J），但强度增量有限（ ≤ 825 MPa）^[4]，且 Ni 的价格较高，无法降低生产成本。加入高 C，高 Si 所获得的无碳化物贝氏体钢，虽使铁素体（F）板条细化到 20—40 nm，强度高达 2500 MPa^[5]，但因热处理工艺与合金设计未达到理想配合，其韧性的改善不明显，甚至有人对添加 Si 的合金设计仍持怀疑态度。

本文对 LUHSSS 通过优化成分设计与热处理工艺，获得多尺度、多层次及纳米范围非均匀的复合结构，在强度与韧性同步增强方面实现了较完美的统一，肯定了添加 Si 有利于改善韧性的正确方向。运用各种微观分析手段，深入讨论了强度与韧性同步协调的微观机制，为进一步研制更佳强韧的复合结构材料提供了理论基础与实验依据。

1 合金设计与实验方法

合金设计时充分考虑到加 Mn 会明显降低贝氏体转变开始温度 B_s 并产生显著的强化效果，且对韧性几乎无负作用^[6]；加 Cr 可扩大珠光体（P）与贝氏体（B）转变 C 曲线的分离；加 Ni 能提高残余奥氏体（ A_R ）的稳定性及钢的低温性能^[7]。部分实验用钢的化学成分见表 1。

实验用系列 LUHSSS 采用真空炉熔炼。开坯后锻打并加工成标准拉伸试样和 Charpy V 型缺口冲击试样。所有试样于 950 °C ×15 min（盐炉）奥氏体化后以不同冷速（风冷 8 °C/min 与空冷 5 °C/min）冷却到贝氏体转变温

表 1 超高强度结构钢的化学成分

Table 1 Chemical composition of LUHSSS

Sample	(mass fraction, %)				
	C	Si	Mn	Ni	Cr
1	0.20	1.56	2.31	0.30	1.21
2	0.21	1.52	2.30	0.35	1.20
3	0.21	1.58	2.32	0.32	1.18
4	0.20	1.60	2.26	0.31	1.15
5	0.26	1.72	2.30	1.26	1.46
6	0.24	1.80	2.46	1.28	1.52

表 2 LUHSSS 力学性能与 A_R 体积分数

Table 2 Mechanical properties and volume fraction of retained austenite (A_R) of LUHSSS

Sample	Heat treatment	σ_b , MPa	$\sigma_{0.2}$, MPa	δ , %	ψ , %	A_{KV} , J	Volume fraction of A_R , %
1	Process 1	1430	1132	16.5	69.5	190	12.5
2		1410	1100	17.5	66.0	195	12.6
3	Process 2	1410	1089	15.0	69.5	200	13.2
4		1400	1070	16.5	70.5	210	13.8
5	Conventional ^[1,10]	1460	1190	14.0	68.0	123	10.2
6		1460	1170	16.0	68.5	119	11.0

区（360—500 °C），停留适当时间后，风冷（工艺 1）或空冷（工艺 2）至室温，之后在 300—360 °C 范围进行适当的回火处理，结果均获得无碳化物的 F 板条和膜状 A_R 的混合组织^[8,9]。

拉伸变形及 A_{KV} 测定分别在 CMT 4304 电子万能试验机及 JBC-300 电子测力冲击试验机上进行。 A_R 的体积分数采用磁性分析和 X 射线衍射（XRD）法测量（2 种分析法的相对误差分别小于 0.3 % 和 0.5 %）。

高分辨透射电子显微镜（HRTEM）试样经线切割、机械磨抛厚度减小到 20—30 μm ，再利用 MTP-IA 磁力驱动双喷电解减薄仪进行穿孔，电解液为 10 % 高氯酸 + 乙醇混合液，工作条件为电压 50 V、电流 50 mA、温度保持在 -20—-30 °C。穿孔后取出试样，用无水乙醇清洗。在 200 kV 加速电压下用 JEM-2100F 场发射型 HRTEM 观测 LUHSSS 的显微组织。

线切割试样利用砂纸研磨并机械抛光，再用无水乙醇 +3% 硝酸溶液腐蚀后，用 INCA 300 型扫描电子显微镜（SEM）和 SPM-9500J3 型原子力显微镜（AFM）观测其组织结构。

2 实验结果

2.1 力学性能

力学性能测试结果见表 2。与通常工艺^[1,10]（试样 5 和 6）相比，工艺 1（试样 1 和 2），工艺 2（试样 3 和 4）由于热处理工艺先进且合金元素优化配比，在强度未明显下降情况下， A_{KV} 大幅度提高至 200 J 附近。

2.2 微观结构分析

图 1 为试样 4 的 SEM 显微组织形貌。由图可见，钢的原始奥氏体晶粒细小，直径范围 6—10 μm ，每一晶粒分成若干板条束，束间交叉分割，位向差较大。束内 F 板条大致平行，并由膜状 A_R 隔开，束的尺寸 $< 5 \mu\text{m}$ 。组织内无不稳定的块状 A_R 与渗碳体。

图 2 为试样 4 的 TEM 明场像、选区衍射（SAD）谱与标定。从图 2a 可以看到，细密的 F 板条（厚度 75—100 nm）平行排列，其间存在均匀的膜状 A_R 。图 2b 和 c 的衍射谱及其标定表明钢中铁素体与 A_R 同时存在 K-S 和 N-W 位向关系，说明有效晶粒（即 F 板条）尺寸得到充

分细化(由原奥氏体晶粒、马氏体束尺寸细化到铁素体板条尺寸)^[11]. 多幅电镜衍射谱证实钢中无渗碳体析出.

图 3 为试样 4 的 HRTEM 像及其经图像处理(FFT, 滤波, 反 FFT)后的晶格像. 与文献 [12] 类似, 图 3c 的晶格像显现出钢中存在大量位错(小圆圈处). 对多幅高分辨像变换后计数并取平均, 得到位错密度高达 $4.03 \times 10^{16}/\text{m}^2$. 且大部分位错处于胞状亚结构的胞壁处.

图 4 为试样 2 的 AFM 像. 可以看到, F 板条排列紧密且不连续分布, 平均长度 $2.5 \mu\text{m}$ (图 4a 中 1 处为 $3.8 \mu\text{m}$, 2 处为 $1.3 \mu\text{m}$). 每一板条又由若干外形相似、尺寸相近的片状切变单元(如图 4b 中双弯折线所示)紧

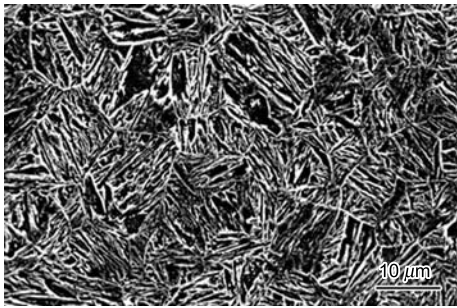


图 1 试样 4 的显微组织

Fig.1 SEM image of the sample 4, showing fine and close ferrite lathes and A_R films between the lathes

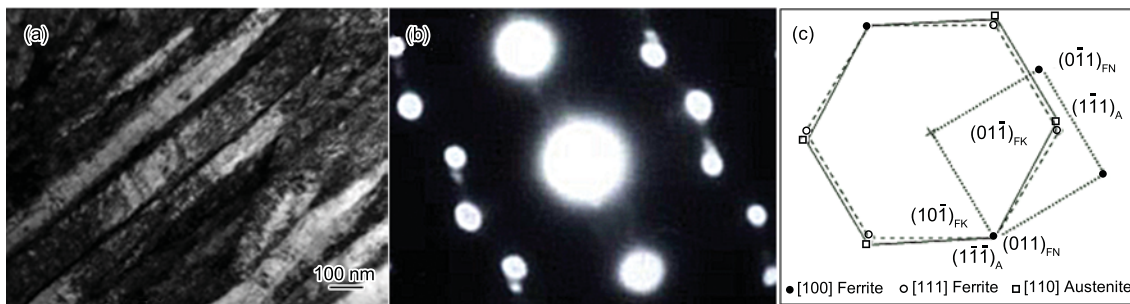


图 2 试样 4 典型组织的 TEM 像和选区电子衍射谱及其标定

Fig.2 TEM micrograph of sample 4 (a), SAD pattern (b) and its indexing (c), subscript FK and FN in Fig.2c representing K-S and N-W orientation relations, respectively

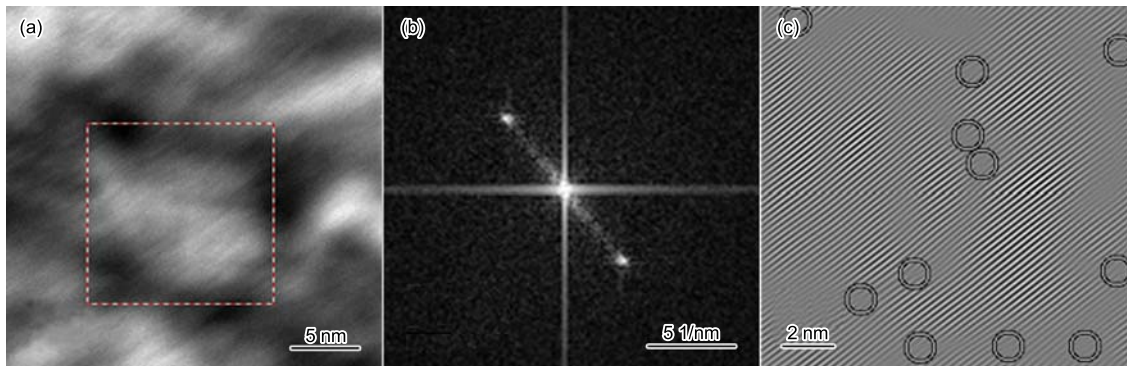


图 3 试样 4 的高分辨像, FFT 谱及滤波处理后的晶格像

Fig.3 HRTEM graph of sample 4 (a), FFT pattern of square area in HRTEM graph (b) and lattice image obtained by filtered treatment and IFFT (c), circles showing a large number of dislocations ($4.03 \times 10^{16}/\text{m}^2$)

密堆砌而成, 厚度约为胞状亚结构尺寸的 2—3 倍, 且后者的平均线度 $<18 \text{ nm}$. 由此可见, 胞状亚结构的存在使 F 板条内部组织进一步超细化.

图 5 是试样 4 的 AFM 像. 与图 4 的区别是: F 板条更薄且长度差异更大(图 5a 中 1, 2 处的板条长度分别为 5 和 $1.5 \mu\text{m}$), 板条内切变单元呈棱柱状. 组成切变单元的胞状亚结构排列致密, 平均尺寸 ($<17 \text{ nm}$) 细小(图 5c 中 1, 2 处分别为 15.7 和 17.5 nm). 与前期的研究结果^[1]相比, F 板条排列更加紧密、尺寸更加细小, 特别是胞状亚结构尺寸减小 3 nm 以上.

3 分析与讨论

文献 [1, 13] 指出, 通过优化合金设计与改进热处理工艺均可改善钢的强韧性结合. 分析认为: LUHSSS 强韧性优化的主要原因在于低温相变与回火过程中无渗碳体析出、膜状 A_R 的体积分数与稳定性显著提高以及晶粒内部组织进一步超细化.

对 LUHSSS 加入合金元素的基本原则是: 严格控制 Si 的含量以确保抑制渗碳体析出^[14], 结果不引起钢的韧性降低; 结合成熟的热处理工艺, 利用较高温度下 Si 促进 C 在奥氏体中的扩散和对 A_R 固溶强化^[15]的原理, 加入适量 Mn 有利于固溶强化、细晶强化, 降低韧—脆转变温

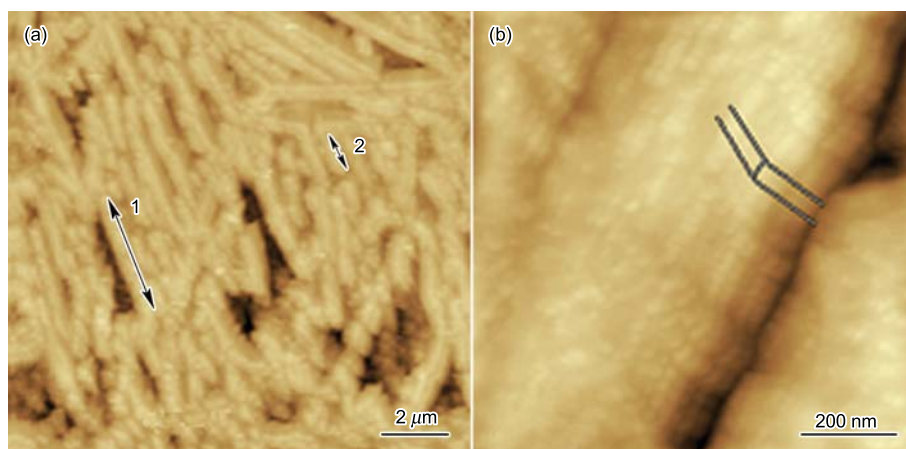


图 4 试样 2 的原子力显微镜像

Fig.4 AFM images of sample 2

- (a) the average length of F lathes is very short, as shown as double arrows 1 and 2
 (b) each lath consists of regular shear units, of which the thickness, as shown as double bend lines, is two or three times of cell substructure's dimension

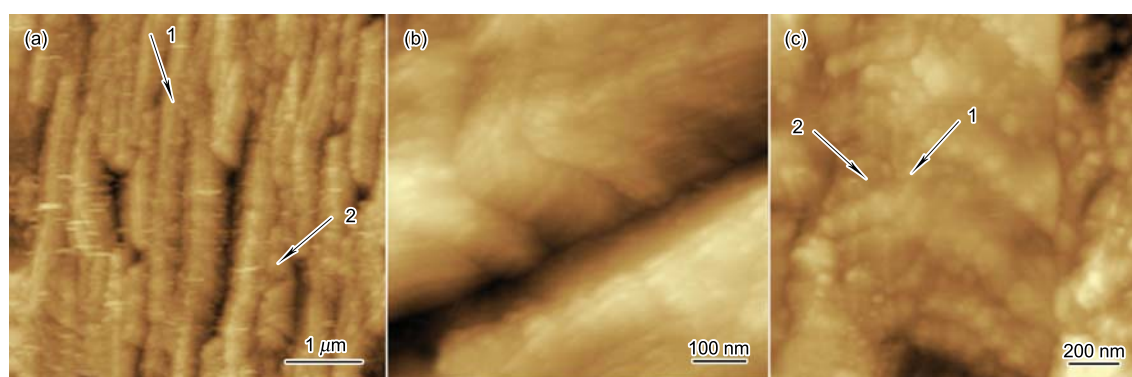


图 5 试样 4 的原子力显微镜像

Fig.5 AFM images of sample 4

- (a) the average length of F lathes is very short but the length difference is larger, as shown as arrows 1 and 2, and each lath is composed of some shear units of prism shape
 (b) the shear units arrange regularly along their flanks
 (c) the diameter of the cell substructure is less than 17 nm, as shown as arrows 1 and 2

度, 提高钢的淬透性及 A_{KV} 和断裂韧性 K_{IC} ^[11]. 此外, Si 与 Mn 能有效地降低马氏体转变开始温度 M_s ^[16], 有利于增加 A_R 的含量及其稳定性. 合金置换原子在相变与回火过程中难以发生扩散^[17-19], 保证了微米范围组织与力学性能的统一性和稳定性. 因此, LUHSSS 的强度 (>1400 MPa) 与韧性 ($A_{KV} \approx 200$ J) 达到最佳配合.

在相变温度范围, 适当改变冷却速率, 可促进 F 向 A_R 充分排 C, 显著增加了 A_R 的稳定性^[20]. 对 HRTEM 像经图像处理后的晶格像进行计数分析获得钢中位错密度高达 $4.03 \times 10^{16} / m^2$, 与文献 [21] 相比高出一个数量级. 由于 F 中 C 原子主要聚集在高密度位错附近^[22], 使 F 中含 C 量远高于平衡浓度^[5], 既稳定了 A_R , 又促进了 C 对 F 的固溶强化以及对位错运动的钉扎作用, 引起 LUHSSS 强度与韧性显著提高. 若进一步改进冷却速率与停留温度, 强度与韧性结合可得到更好的改善.

降低相变温度会减小 F 板条的厚度, 表现为束内板条数目增加^[23]. 从图 1 和 2a 可以看出, F 板条平均厚度 <100 nm. 如此细小的板条尺寸使位错滑移的平均自由度减小, 从而保证了 LUHSSS 的设计强度^[3]. 降低 LUHSSS 含 C 量与合金化调整相变温度^[16] 能提高板条 F 体积分数, 因而有利于消除不稳定的块状 A_R , 增加膜状 A_R 的稳定性.

由图 4 和 5 可见, F 板条不连续、长度不等且排列紧密. 长度较长的大于 $3 \mu m$, 而短的仅包含几个切变单元, 但共同特点是内部胞状亚结构尺寸均匀. 这种结构上的多尺度、多层次与纳米范围非均匀性是 LUHSSS 强韧性良好结合的根本原因.

F 板条长度不等是相变过程中形核与长大过程相互竞争的结果. 原始核胚长大初期, 贫 C 区域尺寸较大, 组成每一板条的切变单元同步长大, 在满足一定的机械稳定

化条件下,其切变单元数目多,因而板条较长;随相变的进行,新核胚附近区域受较早形成 F 板条应力场作用,含 C 量较高且范围小,结果后期形成的板条尺寸减小.相变温度越低,板条尺寸越小,越有利于减小位错运动的平均自由程并提高膜状 A_R 分布的弥散度,这正是 LUHSS 冲击吸收功成倍提高的重要原因.

细化晶粒能同时增加强度与韧性.但当晶粒尺寸 <20 nm 时,晶界体积分数急剧增加,使位错增殖机制失效,且容易产生塑性失稳现象.通过引入膜状富 C 的 A_R 可弥补这一缺陷^[24].本文研制的 LUHSS 正是通过膜状富 C 的 A_R 来补偿因晶粒细化引起晶界体积分数增加而导致性能下降的.图 3, 4b 和 5c 表明, F 板条内的胞状亚结构分布均匀,且其内部位错密度较低,使铁素体未失柔韧性,仅胞壁是位错密集缠结的微小区域.因此,相互缠结的高密度位错胞壁俘获合金元素(主要是 C)除自身强化以及亚结构稳定外,还起到亚晶界的作用^[25],这是胞壁与晶界的主要区别.与晶界相比,胞壁位错机制并未失效.由此可见,胞状亚结构的形成使 LUHSS 的强度与韧性同步提高,特别是对 A_{KV} 的作用尤为显著.

4 结论

(1) 对 LUHSS,通过加入适量 Si, Mn 等合金元素,有效控制相变温度、冷却速率与回火参数,确保完全抑制渗碳体析出,大幅度增加 A_R 体积分数与稳定性,获得多尺度、多层次与纳米尺度非均匀的复合结构.在超高强度 ($\sigma_b > 1400$ MPa) 条件下,塑性与韧性显著改善,特别是 A_{KV} (≈ 200 J) 成倍提高.

(2) 在奥氏体晶粒细小 ($6-10 \mu\text{m}$) 的基础上, F 板条厚度控制在纳米量级 ($75-100$ nm),切变单元内胞状亚结构尺寸更加细小 (<17 nm),由此将以往的微米、亚微米相变研究推进到纳米领域.

(3) 由于胞状亚结构的出现,位错密度不均匀以及胞壁起到亚晶界的作用,有利于强度与韧性的同步提高.

参考文献

- [1] Gao K, Wang L D, Zhu M, Cheng J D, Shi Y J, Kang M K. *Acta Metall Sin*, 2007; 43: 315
(高宽,王六定,朱明,陈景东,施易军,康沫狂.金属学报, 2007; 43: 315)
- [2] Yang H S, Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Technol*, 2008; 25: 335
- [3] Caballero F G, Bhadeshia H K D H, Mawella K J A, Jones D G, Brown P. *Mater Sci Technol*, 2001; 17: 517
- [4] Keehan E, Karlsson L, Andren H O, Bhadeshia H K D H.

- Sci Technol Weld Joining*, 2006; 11: 10
- [5] Caballero F G, Bhadeshia H K D H. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004; 8: 251
- [6] Zhang M X. *PhD Thesis*, Northwestern Polytechnical University, 1990
(张明星.博士学位论文,西北工业大学,1990)
- [7] Keehan E, Karlsson L, Andren H O, Bhadeshia H K D H. *Sci Technol Weld Joining*, 2006; 11: 1
- [8] Kang M K, Sun J L, Yang Q M. *Metall Trans*, 1990; 21A: 853
- [9] Wang L D, Zhu M, Zhou W M, Chen J D, Shi Y J, Chen G D, Zhang Q. *Mater Sci Forum*, 2007; 539-543: 4562
- [10] Wang L D, Zhu M, Chen J D, Shi Y J, Chen G D. *Trans Mater Heat Treat*, 2007; 28: 43
(王六定,朱明,陈景东,施易军,陈国栋.材料热处理学报, 2007; 28: 43)
- [11] Guo Z. *PhD Thesis*, University of California, Berkeley, USA, 2001
- [12] Zhao W Y, Wang Q Y, Sun Z Y, Ye X X. *J Chin Electron Microsc Soc*, 1999; 18: 549
(赵文俞,王勤燕,孙振亚,叶先贤.电子显微学报, 1999; 18: 549)
- [13] Zhang M X, Wang J, Kang M K. *Phys Test Chem Anal (Phys Test)*, 1993; 29(2): 6
(张明星,王军,康沫狂.理化检验(物理分册), 1993; 29(2): 6)
- [14] Kozeschnik E, Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Technol*, 2008; 24: 343
- [15] Wang X T. *Metal Materials*. Beijing: China Machine Press, 1987: 1
(王笑天.金属材料学.北京:机械工业出版社,1987: 1)
- [16] Hossein N S, Movaghar G M R, Nili A M, Shirazi H. *Mater Sci Eng*, 2008; A473: 251
- [17] Peet M, Babu S S, Miller M K, Bhadeshia H K D H. *Scr Mater*, 2004; 50: 1279
- [18] Caballero F G, Miller M K, Babu S S, Garcia-Mateo C. *Acta Mater*, 2007; 55: 386
- [19] Caballero F G, Miller M K, Garcia-Mateo C, Capdevila C, Babu S S. *Acta Mater*, 2007; 56: 191
- [20] Jacques P J. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004; 8: 260
- [21] Bhadeshia H K D H. *Bainite in Steels*. 2nd Ed., London: Institute of Materials, 2001: 28
- [22] Smith G M. *PhD Thesis*, University of Cambridge, 1984
- [23] Singh S B, Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Eng*, 1998; A245: 72
- [24] Bhadeshia H K D H. *Mater Sci Eng*, 2008; A481-482: 36
- [25] Hu G L, Xie X W. *Heat Treatment of Steel*. 2nd Ed., Xi'an: Northwestern Polytechnical University Press, 2008: 298
(胡光立,谢希文.钢的热处理.第2版,西安:西北工业大学出版社,2008: 298)