

600MPa 级高强韧耐海洋大气腐蚀钢的相变规律研究

Study of Phase Transformation Law for 600MPa High Strength and Toughness Oceanic Weather Resistant Steels

王建泽, 康永林, 杨善武, 周 建
(北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)
WANG Jian-ze, KANG Yong-lin, YANG Shan-wu, ZHOU Jian
(School of Materials Science and Engineering,
University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 利用 Gleeble-1500 热/力模拟实验机, 研究了新开发的屈服强度 600MPa 级高强韧耐海洋大气腐蚀钢的相变规律, 分析了不同冷却速率对钢组织的影响。结果表明: 新开发钢相变开始温度 550~ 650℃, 終了相变温度 440~ 530℃; 连续冷却转变的显微组织随冷速的增加形态多变。

关键词: 相变; 超低碳; 粒状贝氏体; 板条贝氏体

中图分类号: TG113.12 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)10-0065-03

Abstract: Gleeble-1500 thermo-simulation machine was employed to study phase transformation for 600MPa (Yield strength) high strength and toughness oceanic weather resistant steels. Effect of cooling rate on microstructure was analyzed. The results showed that the starting temperature of phase transformation is 550~650℃ and the ceasing temperature of phase transformation was 440~530℃. Microstructure conformation with cooling rate was levity.

Key words: phase transformation; ultra low carbon; granular bainite; bainite ferrite

多年来随着本国东南沿海省份经济的高速发展, 以及航海、航运业快速发展, 对 600MPa 以上强度级别耐海洋大气腐蚀钢种的需求越来越大, 而传统的低合金铁素体珠光体钢一般屈服强度在 500MPa 以下, 在超低碳贝氏体钢(ULCB)出现以前, 国内外使用的强度大于 600MPa 级的高强度钢主要是回火马氏体钢。新一代高强度耐海洋大气腐蚀钢是近年来国际发展的一个热点, 国外已开始报道强度在 700MPa 左右的多项专利技术^[1]。ULCB 是国内近两年开发的新钢种, 在 ULCB 钢组织中, 可出现多种不同形态的铁素体和贝氏体, 其形貌、亚结构、位错密度等均不尽相同, 在实际生产中难以区分, 至今未形成对此类钢组织生成机制的一致看法^[2,3]。

本研究针对新开发的屈服强度 600MPa 级高强韧耐海洋大气腐蚀钢是以贝氏体加少量铁素体为基体组织, 利用 Gleeble-1500 热/力模拟实验机和光学显微镜等手段, 研究了新开发的钢种连续冷却相变和组织演变规律, 分析了不同冷却速率对钢组织性能的影响, 为其工艺生产的制定提供理论依据。

1 实验方法

新开发的高强韧耐海洋大气腐蚀钢是按屈服强度 600MPa 级以上强度级别设计的, 采用 200kg 真空炉冶炼, 其化学成分见表 1, 是在 G-Mn-Si 钢的基础上添加 Cu, Cr, Ni, Nb, Mo, Al, B 等合金元素。根据

表 1 600MPa 高强韧耐海洋大气腐蚀钢的化学成分

Table 1 Composition of 600MPa high strength and toughness oceanic weather resistant steels

Element	C	Si	Mn	S	Cu	Cr+ Ni+ Mo	Nb	B	Al	P
Mass fraction / %	0.023	0.34	1.37	0.0073	0.70	< 1.2	0.35	0.0034	< 0.01	0.014

Gleeble 1500 热/力模拟机设备的要求, 本实验采用圆柱试样($\phi 6\text{mm} \times 12\text{mm}$); 首先在线切割机切割成要求的尺寸, 为保证试样的精度, 同时也为了减小试样两端的摩擦系数, 进一步将试样两端用磨床加工。

考虑到现场轧机生产情况及热模拟实验机的实际能力, 制定如下方案: 将试样以 30°C/s 的速度加热至 1200°C , 保温 20min , 充分使合金成分均匀化, 然后以 5°C/s 的冷速冷却至 900°C , 停留 5s , 再分别以 $0.05, 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 17, 25, 40^\circ\text{C/s}$ 的冷速冷却至室温, 记录热膨胀曲线。实验工艺如图 1 所示。实验完成后的试样用线切割沿中间贴热电偶处分割成两段, 经磨制、机械抛光后用浓度为 4% (体积分数) 的硝酸酒精溶液浸蚀, 采用 NEOPHOT 21 光学金相显微镜对低碳贝氏体钢的显微组织进行了观察与分析。

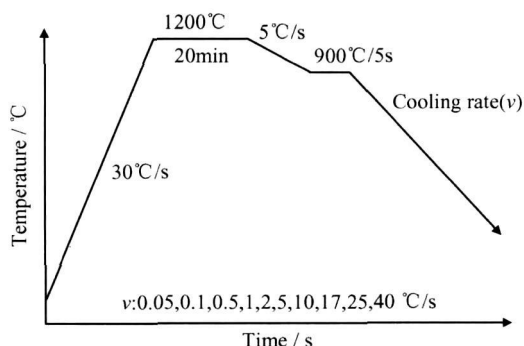


图 1 600MPa 耐海洋大气腐蚀钢静态 CCT 曲线实验方案

Fig. 1 Experiment plan of static CCT curve of 600MPa high strength and toughness oceanic weather resistant steels

2 结果分析与讨论

2.1 600MPa 耐沿海大气腐蚀钢静态 CCT 曲线

图 2 为 600MPa 级耐海洋大气腐蚀钢的奥氏体静态连续冷却转变曲线。从图上可以看出, 在冷却速度 $0.05 \sim 40^\circ\text{C/s}$ 范围内, 均可得到贝氏体组织, 并且相

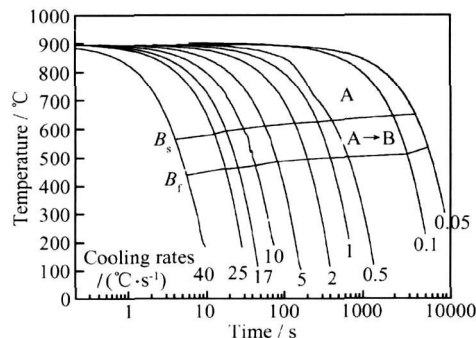


图 2 600MPa 耐海洋大气腐蚀钢静态 CCT 曲线

Fig. 2 Static CCT curves of 600MPa high strength and toughness oceanic weather resistant steels

变温度的变化范围也较小。当冷却速度为 0.05°C/s 时, 贝氏体开始相变温度为 650°C ; 随着冷却速度的增大, 贝氏体开始相变温度逐渐降低, 冷却速度从 0.05°C/s 增加到 40°C/s , 贝氏体开始相变温度从 650°C 降低到 564°C , 下降了 86°C 。在所研究的冷却速度范围内, 贝氏体开始相变温度在 $550 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间; 贝氏体终了相变温度在 $440 \sim 530^\circ\text{C}$ 之间; 贝氏体开始相变温度与终了相变温度之间的温度区间在 $110 \sim 130^\circ\text{C}$ 之间。由此可以得出, 这类钢终轧后在较大的冷却速度范围内均可以得到贝氏体组织, 有利于冷却过程的控制, 同时可以使这类钢在不同板厚的钢板或者同一块钢板的不同部位均得到比较相似的各类贝氏体复合组织, 对获得均匀的组织有利^[4-6]。

2.2 不同冷却速度对钢组织的影响

图 3 是不同冷却速度下对应的相变组织, 从图 3 可以看出, 不同冷却速度下产生的组织, 形貌差别较大, 当冷却速度很低时, 以 $0.05, 0.1^\circ\text{C/s}$ 冷却到室温后的显微组织, 是以多边形铁素体和准多边形铁素体为主的基体上分布着很少量的粒状贝氏体, 多边形铁素体边界平直, 内部发亮; 多边和准多边铁素体都是先共析析出相, 它们的生长都由热激活过程所控制, 两种铁素体晶粒生长均可越过奥氏体晶界^[7-9], 使原晶界的轮廓被掩盖, 如图 3a, b, c 所示。随着冷却速度的增加, 相变组织开始出现粒状组织, 当冷却速度为 1°C/s 时, 室温组织比较混乱, 以粒状贝氏体为主, 另有一部分边界极不规则的准多边形铁素体。随着冷速的进一步加快, 当冷却速度为 5°C/s 时, 室温组织还是以粒状贝氏体为主, 但准多边形铁素体的量减少了, 并且从图 3 还可以看出, 随着冷却速度的增加, M/A 小岛的体积分数增多, 尺寸减小, 这是因为冷速越大, 贝氏体开始转变温度越低, 相变的驱动力越大, 奥氏体中碳原子的扩散能力差, 因而奥氏体只在短距离内富碳, 造成 M/A 小岛尺寸减小, 数量相应增加^[10]。冷却速度继续增加, 组织中以粒状贝氏体为主逐渐转变为以板条状贝氏体为主, 组织中准多边形铁素体的含量也逐渐减少, 当冷速达到 25°C/s 后, 贝氏体由奥氏体晶界向晶内生长, 可以清楚看出原奥氏体晶界, 在一个原始奥氏体大晶粒中出现多个有不同板条方向的贝氏体领域, 或板条贝氏体与粒状贝氏体团的交界, 此时板条贝氏体的板条较宽, 板条组织不典型, 其形态与不同形态的粒状贝氏体组织相近, 因此很难在金相组织中加以区分^[11]。当冷却速度达到 40°C/s 时, 如图 3j 所示, 金相组织基本上为板条贝氏体, 粒状贝氏体组织较少, 原始奥氏体晶界更为平直, 同时晶粒内的各个板条状贝氏体区域与粒状贝氏体团与冷速为 25°C/s 组织中相

比也要小。在奥氏体晶粒内部有一些方向一致、互相平行的贝氏体区域, 这些有一定取向的贝氏体区域与

分布混乱的粒状贝氏体团将原奥氏体晶粒分成不同的区域^[12]。

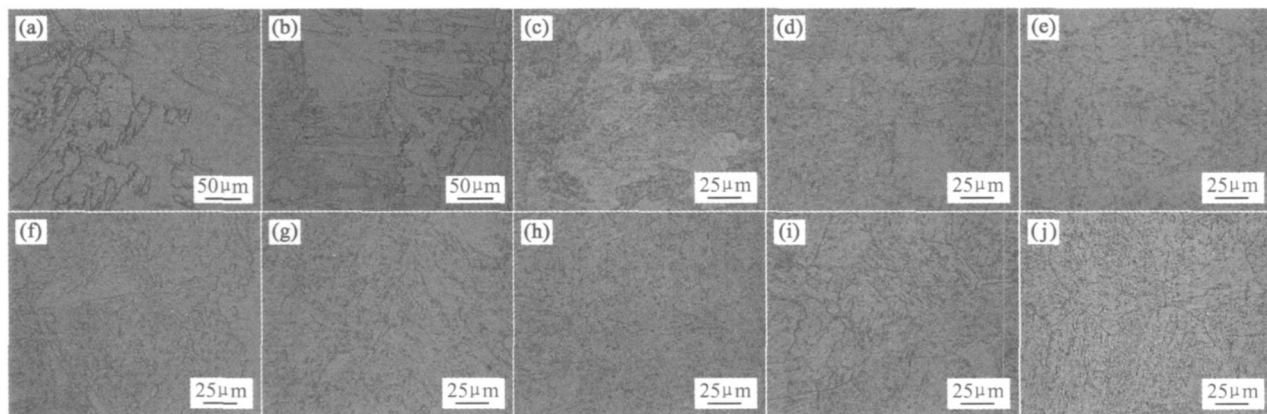


图3 不同冷却速度(℃/s)下的贝氏体组织

(a) 0.05; (b) 0.1; (c) 0.5; (d) 1; (e) 2; (f) 5; (g) 10; (h) 17; (i) 25; (j) 40

Fig. 3 Microstructure of bainite at different cooling rate

(a) 0.05; (b) 0.1; (c) 0.5; (d) 1; (e) 2; (f) 5; (g) 10; (h) 17; (i) 25; (j) 40

通过以上分析可以发现新开发的高强韧耐海洋大气腐蚀钢相变产物组织形态多样, 准确的定量分析难度大。由于开发的新钢种碳含量很低, 贝氏体转变温度上升, 贝氏体相变同时还伴随明显的回复过程, 所得的组织与经典的贝氏体有很大的偏差, 使超低碳贝氏体概念有很多不确定性^[13]; 同时连续冷却形成的组织是渐变的, 在各种典型组织之间有很多过渡形态, 从准多边形铁素体到粒状贝氏体之间的变化, 从粒状贝氏体到板条贝氏体之间的变化都是连续的, 难以截然分开。

3 结论

(1) 新开发 600MPa 级高强韧耐海洋大气腐蚀钢的静态连续冷却转变温度随冷速的提高而降低, 开始相变温度在 550~650℃ 之间, 终了相变温度在 440~530℃ 之间。

(2) 钢连续冷却转变的显微组织为无碳贝氏体。冷速较低时, 生成多边形铁素体和准多边形铁素体, 随冷速的提高, 相变组织中多边形铁素体和准多边形铁素体的量逐渐减少, 而粒状贝氏体的量逐渐增多, 直到以粒状贝氏体为主要组织, 同时原奥氏体晶界也随粒状贝氏体量的增多越来越清晰; 随着冷速的进一步提高, 粒状贝氏体向板条贝氏体过渡, 直到全部生成板条贝氏体。

参考文献

[1] 王学敏, 尚成嘉, 杨善武, 等. 组织细化的控制相变技术机理研究

[J]. 金属学报, 2002, 38(6): 661-666.

[2] 翁宇庆, 康永林, 贺信莱, 等. 超细晶钢-钢的组织细化理论与控制技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.

[3] CHARLEUX M, POOLE W J, MILITZER M, et al. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel [J]. Metallurgical and Materials transactions A, 2001, 32A: 1635-1647.

[4] 胡良均, 尚成嘉, 王学敏, 等. 弛豫-析出-控制相变技术中冷却速度对组织的影响[J]. 北京科技大学学报, 2004, 26(3): 260-263.

[5] 康永林, 陈庆军, 王克鲁, 等. 700MPa 级低碳贝氏体钢的热处理工艺研究[J]. 材料热处理学报, 2005, 26(3): 96-99.

[6] PARK K T, KIM Y S, LEE J G, et al. Thermal stability and mechanical properties of ultrafine grained low carbon steel[J]. Mater Sci Eng, 2000, A293: 165-172.

[7] 李鹤林. 高强度微合金管线钢显微组织分析与鉴别图谱[M]. 北京: 石油工业出版社, 2001.

[8] ZHOU C D, FAN J F, LI H R, et al. Microstructural characteristics and mechanical properties of spray formed high speed steel for work roll[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 17(4): 548-553.

[9] LIU J B, HU L J, WANG Y T, et al. Microstructure transformation in the welding heat affected zone of 800MPa grade ultra fine structured steel[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 17(3): 238-246.

[10] CHANG Kai di, GU Jia-lin, FANG Hong-sheng, et al. Effect of morphology for novel bainite/martensite dual-phase high strength steel on its hydrogen embrittlement susceptibility [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2001, 8(1): 37-40.

[11] ZHOU Yun, XUE Xiao-huai, QIAN Bai-nian, et al. Microstructure and property of coarse grain HAZ X80 pipeline steel [J]. Journal of Iron and Steel Research, 2005, 12(6): 54-58.

[12] PATEI J, KLINKENBERG C, HULKA K. 钢-科学与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.

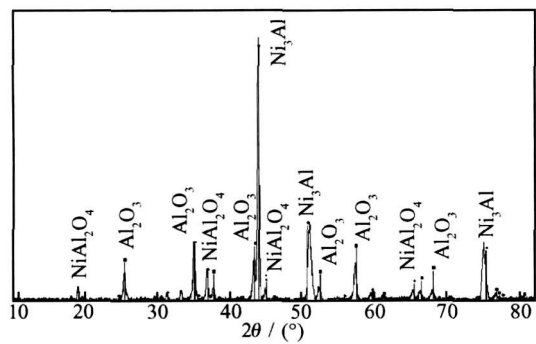


图 5 K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ AlYSi 复合
涂层 1100℃、450h 后 X 射线衍射图
Fig.5 XRD patterns of NiCrAlYSi+ AlYSi composite
coating on K3 alloy at 1000℃/450h

AlYSi 复合涂层 900℃、100h 燃气热腐蚀试样碱洗后
腐蚀速率见表 2。

表 2 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+ AlYSi 涂层
热腐蚀速率, 900℃/100h

Table 2 Hot corrosion rate of NiCrAlYSi coating and
NiCrAlYSi+ AlYSi composite coating at 900℃/100h

Coating	Hot corrosion rate/(g·m ⁻² h ⁻¹)
NiCrAlYSi coating	0.12
NiCrAlYSi+ AlYSi coating	0.28

900℃、100h 燃气热腐蚀实验结果表明, K3 合金
沉积 NiCrAlYSi 涂层的腐蚀速率要低于 K3 合金沉积
NiCrAlYSi+ AlYSi 复合涂层, 其原因主要是扩散后
NiCrAlYSi 涂层中含有 20% 左右的 Cr, Cr 元素是涂
层中抗腐蚀的元素, 加入 Cr 可形成富 Cr₂O₃ 层, 有效
阻止材料产生热腐蚀。K3 合金沉积 NiCrAlYSi+ Al
YSi 复合涂层经 900℃、4h 扩散处理后, 涂层外层 Cr
含量只有 10% 左右, 因此复合涂层的抗热腐蚀性能有
所降低。

3 结论

(1) 采用电弧离子镀技术在镍基高温合金 K3 上
分别制备了 NiCrAlYSi 涂层和 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉
积-扩散型复合涂层。在 1100℃ 循环氧化加速实验条
件下, 两种涂层都提高了合金的氧化寿命。

(2) 由于涂层表面存在大量的 Al 元素, 高温氧化
过程中有充足的 Al 不断地补充到涂层表面形成致密
的 Al₂O₃ 氧化膜, 因此 NiCrAlYSi+ AlYSi 沉积-扩散
型复合涂层具有更高的抗高温氧化性能。

(3) NiCrAlYSi 涂层表面外加 AlYSi 涂层后, 涂

层中形成了大量的 β-NiAl 相, 因此抗高温氧化性能优
于普通的 NiCrAlYSi 涂层。

(4) 900℃、100h 燃气热腐蚀实验条件下, NiCrAl
YSi 涂层的抗燃气热腐蚀性能优于 NiCrAlYSi+ AlYSi
复合涂层。

参考文献

[1] 孙超, 王启民. 电弧离子镀 NiCoCrAlY 涂层的组织结构及初期氧
化[J]. 金属学报, 2005, 41(11): 1167- 1173.

[2] 李建平, 李伟光, 沈文雁. 单晶高温合金多元包覆型涂层研究[J].
金属学报, 1999, 35(增刊 2): 489- 491.

[3] POMEORY M J. Coatings for gas turbine materials and long term
stability issues[J]. Materials and Design, 2005, (26): 223- 231.

[4] 李建平, 吴凤筠, 李伟光. DZ125 合金 HY3 涂层防护性能研究
[J]. 材料工程, 1998, (7): 12- 14.

[5] 李建平, 李伟光, 吴凤筠. NiCrAlY 涂层表面外加 Al 抗高温氧化
性能- 机械工程材料研究进展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998.

[6] RUSSELL N V, WIGLEY F, WILLIAMSON J. Microstructural
changes to metal bond coatings on gas turbine alloys with time at
high temperature[J]. Journal of Materials science, 2000, (35):
2131- 2138.

[7] QURAIISHI M A, SHARMA H K. Development of high tempera-
ture resistant modified aluminide and titanium aluminide coatings
on stainless steel 316[J]. Anti-corrosion Methods and Materials,
2004, 51(1): 41- 51.

[8] BELZUNCE F J, HIGUERA V, POVEDA S. High temperature
oxidation of HFPD thermal sprayed MCrAlY coatings[J]. Materi-
als Science and Engineering, 2001, (97): 162- 167.

[9] WU W T, RAHMEL A, SCHORR M. Role of platinum in the
Na₂SO₄-induced hot corrosion resistance of aluminum diffusion
coatings[J]. Oxidation of metals, 1984, 22(1/2): 59- 81.

收稿日期: 2006-08-12; 修订日期: 2007-02-05
作者简介: 张鹏飞(1980-), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事高温腐蚀
与防护的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095)。

(上接第 67 页)

[13] YANG Shan-wu, WANG Xue-min, SHANG Cheng-jia, et al. Re-
laxation of deformed austenite and refinement of bainite in a Nb-
containing microalloyed steel [J]. Journal of University of Sci-
ence and Technology Beijing, 2001, 8(3): 214- 217.

基金项目: 国家 973 资助项目“提高钢铁质量和使用寿命的冶金学基础
研究”(2004CB619102)
收稿日期: 2006-09-27; 修订日期: 2007-04-17
作者简介: 王建泽(1969-), 男, 博士研究生, 主要从事品种钢轧制工艺
的研究, 联系地址: 北京科技大学材料学院 254 信箱(100083)。