Journal of Iron and Steel Research

以铝替硅的 Q-P-T 钢的工艺设计与力学性能

康人木^{1,2}, **刘国权**¹, **吴文东**², 李 娜¹, 余 慧¹ (1. 北京科技大学材料科学与工程学院,北京 100083; 2. 川威集团有限公司,四川 成都 610100)

摘 要:基于奥氏体晶粒长大规律研究和约束条件下碳准平衡热力学(CCE)模型的模拟计算结果,优化设计了以 铝(1.79%,质量分数,下同)替硅的 Q-P-T(Quenching-Partitioning-Tempering)试验钢的热处理工艺,测试了钢的 力学性能。采用 OM、SEM、TEM 和 XRD 对试验钢组织进行了观察和分析。结果表明:试验钢具有良好的强塑 性匹配,当抗拉强度为 1260 MPa 时,总伸长率可达到 18%,同时发现,试验钢初始淬火板条马氏体的回火转变是 影响试验钢力学性能及随碳分配-回火时间变化的主导因素,从而使其具有回火马氏体性能变化的特征。 关键词:Q-P-T 钢;以铝替硅;工艺设计;力学性能

文献标志码:A 文章编号:1001-0963(2012)08-0032-06

Process Design and Mechanical Properties of Q-P-T Steel Containing Al Instead of Si

KANG Ren-mu^{1,2}, LIU Guo-quan¹, WU Wen-dong², LI Na¹, YU Hui¹ (1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2. Chuanwei Group Co Ltd, Chengdu 610100, Sichuan, China)

Abstract: The heat treatment process parameters of a Q-P-T steel containing 1. 79% Al instead of Si were designed based on the research of the austenite grain growth feature and the CCE model. Mechanical properties of experimental steel were tested and the steel microstructures were studied by using OM, SEM, TEM and XRD. The results show that the experimental steel has good strength and ductility. When the tensile strength is 1260 MPa, it's total elongation reaches 18%. Meanwhile, it is also found that the changes during partitioning-tempering of the initial lath martensite are decisive factors for the mechanical properties and the way of mechanical property change with partitioning-tempering time is of the same characteristics of the property change of martensite with tempering time. Key words:Q-P-T steel;Al instead of Si;process design;mechanical property

Q-P-T(Quenching-Partitioning-Tempering)即淬 火-碳分配-回火工艺^[1],是徐祖耀基于 Q-P(Quenching and Partitioning,淬火与碳分配)工艺^[2]提出的一 种应用于马氏体高强钢的新型热处理工艺。相对传 统的淬火-回火工艺(Quenching and Tempering)^[1-8],Q-P(-T)工艺旨在能使马氏体钢获得较多 的残余奥氏体,从而在得到高强度的同时还可具有 良好的塑韧性,最终获得良好的综合性能,而 Q-P-T 工艺强调了利用复杂碳化物的弥散析出以进一步提 高钢的强度,故主张在 Q-P 钢成分体系的基础上进 一步添加如 Mo、Nb、Ti 等强碳化物形成元素,并在 Q-P 工艺的基础上,延长碳分配处理后的停留时间, 以促进获得良好的碳化物回火弥散析出(即回火/沉 淀处理),最终得到以马氏体、富碳残余奥氏体和复 杂碳化物为主的多相组织,Q-P 工艺处理的最终室 温组织则主要由马氏体和富碳残余奥氏体组成。

当前对 Q-P(-T)钢的试验研究,主要以硅作为 抑制渗碳体析出的元素,而对添加铝(部分或完全替 代硅)的研究报道很少。铝具有与硅类似的不溶于 渗碳体以及强烈阻止奥氏体中渗碳体析出的特点,

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51071019)

作者简介:康人木(1972—),男,博士生; E-mail:krmamm@yahoo.com.cn; 收稿日期:2012-03-02

并可有效避免高硅含量对热轧钢板表面质量和冷轧 板涂层性能^[9]的不利影响。但较高含量的铝也会带 来冶炼、连铸的困难,目前已有研究^[10]成功实现含 铝 1.5%钢的顺利浇铸。

本文设计了一种以铝(1.79%) 替硅的 Q-P-T 钢,对其进行了 Q-P-T 工艺优化设计,在此基础上,

1.50

0.23

1.79

研究了工艺处理对其组织结构和性能的影响。

1 试验材料和试验方法

0.026

试验钢的冶炼成分如表 1 所示。采用膨胀法测 得该钢的 A_a 温度、M_s 温度和临界冷却速度分别为 947、340 ℃和 7.0 ℃・s⁻¹。

0.0024

0.0084

 表1 试验钢的冶炼成分(质量分数)

 Table 1 Melt compositions of the experimental steel
 %

 C
 Al
 Mn
 Cr
 Mo
 Bt
 Ni
 Nb
 Ti
 S
 P

1.06

0.06

0.0048

0.27

1.09

试验钢经真空熔炼保护浇铸后,锻轧并均匀化 退火,再线切割成 10 mm 厚的试样和 $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 的拉伸毛坯试样,分别用于直接淬火 和 Q-P-T 工艺处理。Q-P-T 工艺流程为:试验材料 经奥氏体均匀化后,立即初始等温淬火,然后进行等 温碳分配-回火,最后水淬至室温。其中,等温处理均 采用硝盐浴,硝盐配方为 55%KNO₃+45%NaNO₂,熔 点和最高使用温度分别为 137和 550 °C。

采用饱和苦味酸溶液室温浸蚀、OM 观察淬火 试样的原奥氏体晶界,采用截线法测量奥氏体晶粒平 均尺寸。Q-P-T 工艺处理试样的 SEM 和 TEM 组织 分别采用 ZEISS-SUPRA55 型场发射扫描电子显微镜 和 JEM 2100 型透射电镜进行观察。SEM 观察样从 拉伸试样毛坯截取,并经机械研磨抛光和 4% HNO₃ 酒精溶液浸蚀; TEM 试样采用 MTP-1A 型电解双 喷仪制备。试样室温残余奥氏体体积分数(f_{RA})采 用 Rigaku DMAX-RB 12 kW 旋转阳极 X 射线衍射 仪(Cu 靶),根据 Miller 方法^[11]测定:

$$V_{\gamma} = \frac{1.4\left(\frac{I_{\gamma}^{320} + I_{\gamma}^{311}}{2}\right)}{I_{\alpha}^{211} + 1.4\left(\frac{I_{\gamma}^{220} + I_{\gamma}^{311}}{2}\right)}$$
(1)

试验钢室温拉伸性能按 GB/T 228-2002《金属 材料室温拉伸试验方法》,将 Q-P-T 工艺处理的拉伸 试样毛坯加工为直径 5 mm、标距 25 mm 的标准拉伸 试样,然后用 CMT 5305 拉伸试验机测试获得。

2 Q-P-T 工艺设计

图 1 显示了试验钢分别经 1000、1050、1100、 1150 和 1200 ℃ 保温 25 min 水淬后,试样原奥氏体 晶粒随淬火加热温度的变化。结果表明,当加热温 度超过 1050 ℃后,试验钢的奥氏体晶粒将急剧粗化,



图 1 试验钢的奥氏体晶粒尺寸与奥氏体化温度的关系 Fig 1 Relationship of austenitic grain size and austenitizing temperature

在 $1100 \,^{\circ}$ 时,晶粒尺寸达到了近 $100 \,\mu$ m。Q-P-T 工 艺处理时,较高的奥氏体化温度虽能促进钢中碳化 物形成元素的更多回溶,但也会导致奥氏体晶粒粗 大和粗化马氏体组织,从而降低钢的性能。但较低 的加热温度则会降低碳化物回火弥散析出效果。因 此,选择 试验 钢 Q-P-T 工艺 奥氏体化温度为 $1050 \,^{\circ}$,从而既能获得较好的碳化物形成元素回溶 效果,又可避免奥氏体的晶粒过于粗大。

图 2 显示了试验钢室温 f_{RA} 随淬火终冷温度变 化的 Speer 预测模型^[2] 计算及试验验证结果。其 中,试验淬火终冷温度为实际控制温度,分别为 170、 185、200 和 230 °C,碳分配-回火处理制度为 400 °C 等温 10 s。结果表明,当淬火终冷温度为 185 °C 时, 试验钢可获得室温 f_{RA} 的极高值。由图还可看出,实 测值相对计算值要小很多,Speer 等^[12] 认为这是由 于模型计算中,未考虑淬火、碳分配时可能发生的其 他相变(如碳化物析出)对降低 f_{RA} 的影响。实际上, 在 Q-P(-T)工艺处理过程中,不仅存在碳化物析出现





Fig. 2 Calculating and experimental results of f_{RA} related

象,也存在马氏体/奥氏体相界面的迁移^[13]现象,还 不可避免地存在碳原子在位错、相界、晶界的偏聚, 从而导致模型预测与实际结果出现偏差。

碳分配-回火制度在于控制碳元素向未转变奥 氏体的富集并同时获得良好的碳化物弥散析出,是 获得最大室温 f_{RA}的关键步骤。合理的碳分配-回火 温度和时间 (t_{PT}) 匹配,有利于碳原子在 α 和 γ 两相 中的迅速扩散并均匀化。需要获得合适的工艺窗 口,温度过低或时间过短,都将导致未转变奥氏体碳 扩散不足而较少能稳定存留至室温;温度过高或时 间过长,则容易导致如奥氏体、马氏体的分解,甚至 $\alpha \rightarrow \gamma$ 的逆相变^[1],从而对组织转变进而性能产生复 杂影响。徐祖耀等^[14]通过理论计算表明,在400℃ 下碳原子在马氏体和奥氏体两相之间的扩散非常迅 速,Speer 等^[15-16]的研究也表明,在 Q-P 工艺中选择 400℃进行碳分配处理可获得适量的残余奥氏体,王 晓东等^[17]发现 400 ℃等温处理的含铌 TRIP 钢基体 中可析出细小弥散的复杂含铌碳化物,因此选择试 验钢的 Q-P-T 工艺碳分配温度为 400 ℃。

3 Q-P-T 工艺试验结果与讨论

图 3 显示了基于上述工艺设计,试验钢 1050 ℃保 温 25 min,立即盐浴淬火至 185 ℃,然后分别在 400 ℃ 盐浴保温 10、30、40、60、180、300 和 1800 s 再水冷至室 温的 Q-P-T 工艺处理试样拉伸性能的测试结果。由 图 3 可知,试验钢具有良好的强度和塑性匹配,其抗 拉强度为 1460 MPa 时,总伸长率为 9%;抗拉强度 为 1260 MPa 时,总伸长率可达到 18%;试验钢抗拉 强度随碳分配-回火时间的递增呈单调递减变化,并 在 $t_{\rm PT}$ 为 180 s 后变化趋于平缓。而其总伸长率在



图 3 试验钢 400℃碳分配处理 10~1800s 试样的力学性能 Fig 3 Mechanical properties of the experimental steel treated by Q-P-T process with partitioning at 400℃ for 10-1800s

300 s 达到峰值后,在1800 s 略微下降为17%。

试验钢的力学性能指标随碳分配-回火时间的 变化规律是碳分配-回火时各种竞争机制共同作用 的结果,这些机制主要包括碳化物的弥散析出与长 大、马氏体和残余奥氏体的回火变化以及过渡碳化 物的溶解等,甚至还可能存在 α→γ 逆相变的影响。

图 4 为碳分配-回火处理 10 和 1 800 s 试验钢样 品马氏体基体上的弥散析出相,这些析出相的尺寸 小于 30 nm,对图中箭头所示颗粒的 EDS 成分分析 表明,其主要为含 Nb、Mo 的碳化物。碳分配-回火 处理 10 s 的样品[图 4(a)],箭头所示颗粒的选取衍 射表明,其为 MC 型碳化物,并与马氏体基体存在取 向关系。

Q-P(-T)处理时,一方面,已有析出物可全部或 部分(细小颗粒可能在奥氏体化等温时被溶解)被遗 传,但其原有的可能取向关系将因热变形而被破坏, 故很难与新的马氏体基体表现出明确的取向关系; 另一方面,由于温度、沉淀元素过饱和度及数量相对 之前更低,此时析出物将为更细小的纳米级颗粒,并 可与马氏体基体有明确的取向关系;此外,先析出颗 粒还具有进一步长大的可能,但其取向关系也将因 此而被破坏。WANG等^[18]对 Fe-0. 485C-1. 195Mm-1. 185Si-0. 98Ni-0. 21Nb 钢 400 ℃碳分配-回火处理 10~1800 s 试样的碳化物析出研究也得到了相同的 结果。

图 4 说明本试验钢在短时碳分配即可发生明显 的复杂碳化物的弥散析出,钢的强度将因此得到提 高;基于 JMatPro 6. 0 软件的热力学计算表明,试验 钢中碳化物形成元素在 Q-P(-T)处理前即可被消耗





90%以上,碳分配-回火处理过程可析出的碳化物总 量因此将很少。WANG 等^[18]的研究显示,其试验 钢 400℃碳分配阶段可用于回火析出的铌的质量分 数小于 0. 01%,而能析出的碳化物不足总量的 5%。 另一方面,随碳化物的持续析出,碳化物形成元素的 过饱和度将持续降低,析出驱动力由此减小,从而碳 化物析出的速率降低。综上可推断,随 *t*_{PT}的延长, 碳化物析出呈减弱趋势并波动不大,从而对试验钢 性能的影响较小。



图 5 显示了试验钢样品残余奥氏体的体积分数

partition-tempering time

 f_{RA} 随 t_{PT} 的变化。由图可知,经碳分配-回火处理 10 s 的样品的 f_{RA} 最低(3.04%),而经碳分配-回火 处理 30 s 的样品的 f_{RA} 为峰值 6.84%,然后随 t_{PT} 的 增加呈现平缓下降, t_{PT} =180 s 时 f_{RA} 为 6.42%,但 随后出现反常升高,并在碳分配-回火处理 300 和 1800 s 样品中 f_{RA} 分别为 6.95%和 7.93%。

碳分配初始,碳由马氏体向奥氏体以及碳在奥 氏体内的扩散很少,以致被富碳稳定的未转变奥氏 体量很少, 故 10 s 样品的 f_{RA} 较低, 而 30 s 样品的 f_{RA} 达到峰值,这说明,试验钢此时的碳分配比较充 分,故能稳定存留至室温的未转变奥氏体量达到最 大。Rizzo 和 Edmonds 等^[5,19] 基于对 400 ℃碳分配 处理 0. 19C-1. 59Mn-1. 63Si 钢的试验及 DICTRA 软件模拟计算结果认为,碳由马氏体向奥氏体的分 配在 0.1 s 内即可基本完成,然后主要进行碳在奥氏 体内的扩散均匀化,并在10s内完成,本试验钢相对 具有更长的碳分配时间(30s),其原因在于,Rizzo和 Edmonds 的研究结果含有较多假设条件,如假定马 氏体片厚 $0.3 \mu m$,片间残余奥氏体厚约 $0.14 \mu m$,碳 以垂直于 α/γ 界面方向由马氏体向奥氏体分配及 α/γ 界面碳势平衡等,试验钢的状态应与其差异较 大,而本试验钢相对较多的强碳化物形成元素(如 Nb、Ti、Mo、Cr等)也进一步阻碍了碳原子在奥氏体

中的扩散。随试验钢碳分配-回火处理时间由 30s 继续增加至 180 s,由于碳化物析出增加对初始马氏 体中碳的消耗,故 f_{RA} 呈现降低趋势,但同时可看 出, f_{RA} 降低的幅度很小,仅 0.42%,由此或可旁证, 试验钢碳化物析出量随 t_{PT} 的变化确实不大。试验 钢碳分配-回火处理的温度为 400 °C,处于贝氏体转 变区,因此等温过程可能逆转变奥氏体,300 和 1800 s 样品 f_{RA} 的反常增高,即可能是 $\alpha \rightarrow \gamma$ 逆相变 的结果,而样品间 f_{RA} 的微弱减少特征,或可说明试 验钢中并未发生奥氏体向贝氏体的转变,对此两种 情况需要做进一步的研究。

试验钢中较多存在的残余奥氏体可产生 TRIP

效应而提高钢的强韧性,但图 5 显示,除碳分配 10s样品外,试验钢其余样品间的 f_{RA} 变化并不大, 1800s样品也仅比 180s样品增加了 1. 5%的残余 奥氏体,而相邻碳分配时间样品的 f_{RA} 变化则更小, 为 0. $05\% \sim 0.5\%$,故可推断,试验钢经 $10 \sim 1800s$ 碳分配-回火处理时,残余奥氏体因其数量变化的微 弱,对力学性能的影响较小。

当 t_{PT} = 10 s, 试验钢马氏体基体中即有明显的 碳化物析出, 马氏体基体也将因此软化, 从而开始对 试验钢性能带来显著的影响。图 6(a) ~ 图 6(f) 分 别显示了试验钢碳分配-回火处理 30、40、60、180、 300 和 1 800 s 样品基体的 SEM 显微组织。





图 6 各样品的 SEM 组织形貌一致,均包括板条 内可见粒状或短杆状析出相的易蚀组织和难浸蚀 的、视场内凸起的条块状组织。本试验前期研究表 明,易蚀组织为试验钢初始淬火产生的板条马氏体, 其因被回火而易蚀,其条内粒状或短杆状析出相为 є 过渡碳化物,可能源自试验钢初始板条马氏体的淬 火自回火,也可能在初始等温淬火过程中析出和长 大,而难浸蚀组织属于未转变奥氏体二次淬火产生 的马氏体或马氏体 + 奥氏体复相组织,其呈淬火态 特征而难以浸蚀,试验钢二次淬火马氏体主要以孪 晶马氏体形态存在。由此可知,试验钢碳分配-回火 处理过程中马氏体的变化将包括初始板条马氏体的 变化以及由于碳化物析出等其他相变的发生所导致 的二次淬火马氏体的变化。

上述关于试验钢碳化物析出变化特征的分析表 明,随碳分配一回火处理的进行,二次淬火马氏体数

量甚至形态受碳化物的析出变化影响较小,故此时 试验钢马氏体变化主要体现为初始板条马氏体的回 火变化。随碳分配-回火的进行,初始板条马氏体的 回火反应逐渐增强,如碳化物的持续析出导致其贫 碳程度增加、回复致其板条内和板条界的位错合并 重排,从而导致位错密度的显著降低,甚至马氏体的 分解等,作为基体的初始板条马氏体因此迅速被软 化,兼之碳化物析出及残余奥氏体量变化的微弱,故 试验钢的强度表现出随碳分配一回火处理时间增加 而单调下降,而总伸长率呈单调递增趋势的回火马 氏体性能变化特征, WANG 等^[18] 所研究钢的抗拉 强度随碳分配─回火时间单调递减变化的原因也应 在于此。图 6 表明,60 s 之前,试验钢样品的初始板 条马氏体界面明锐、平直,而180s之后,马氏体界面 开始粗化,甚至产生了界面弯曲,说明其逐渐呈现回 火马氏体特征。此外,试验钢较高的回火温度,也促

进了初始淬火板条马氏体向回火马氏体的转变,而 试验钢中较高的钼含量则可有效抑制试验钢的高温 回火脆性,另一方面,试验钢在此较高温度下碳分 配-回火处理,1800s样品中仍然可见 ε 过渡碳化物, 也说明了钢中较高含量的铝对碳化物溶解的阻碍 作用。

4 结论

1)基于奥氏体晶粒长大特性的研究及约束条件 碳准平衡热力学(CCE)模型的模拟计算结果,试验钢 Fe-0. 23C-1. 56Mn-1. 79Al-1. 09Cr-0. 27Mo-1. 06Ni-0. 06Nb-0. 026Ti-0. 0048B的 Q-P-T 工艺优化设计 为:1050℃奥氏体均匀化,然后初始淬火至 185℃, 随即在 400℃下进行碳分配-回火处理,最后水冷至 室温。

2)试验钢在上述工艺条件下碳分配-回火处理 10~1800s后,对试样的 TEM 观察表明,试验钢在 短时碳分配即可发生明显纳米级碳化物弥散析出, 试验钢中同时也存在尺寸上百微米的大尺寸析出 相,分析表明,这种析出相应源自试验钢冶炼过程的 析出。

3)试验钢经优化工艺处理后的力学性能具有良好的强塑性匹配,当抗拉强度为1460 MPa时,总伸长率为9%,当抗拉强度为1260 MPa时,总伸长率可达到18%。基于对试验钢第二相析出和残余奥氏体量变化以及马氏体的回火转变的分析与讨论,可判断试验钢初始板条马氏体的回火转变是影响试验钢力学性能随碳分配-回火时间变化的主导因素,从而导致试验钢力学性能的变化具有单调变化的特征。

参考文献:

- [1] 徐祖耀. 钢热处理的新工艺[J]. 热处理,2007,22(1):1.
- [2] Speer J G, Matlocka D K, De Cooman B C, et al. Carbon Partitioning Into Austenite After Martensite Transformation [J]. Acta Materialia,2003,51:2611.
- [3] Matlock D K, Brautigam V E, Speer J G. Application of the Quenching and Partitioning (Q&P) Process to a Medium-Carbon High Simicroalloyed Bar Steel [J]. Materials Science Forum,2003,426-432(8):1089.
- [4] Speer J G, Assuncão F C R, Matlock D K, et al. The
 "Quenching and Partitioning" Process: Background and Recent Progress [J]. Materials Research, 2005, 8(4):417.
- [5] Edmonds D V, He K, Rizzo F C, et al. Quenching and Partitioning Martensite—A Novel Steel Heat Treatment [J]. Materials Science and Engineering A,2006(438-440):25.
- [6] Clarke A J, Speer J G, Miller M K, et al. Carbon Partitioning

to Austenite From Martensite or Bainite During the Quench and Partition (Q&P) Process: A Critical Assessment [J]. Acta Mater,2008,56:16.

- [7] WANG X D, ZHONG N, RONG Y H, et al. Novel Ultrahigh-Strength Nanolath Martensitic Steel by Quenching-Partitioning-Tempering Process [J]. J Mater Res, 2009, 24(1): 260.
- [8] ZHONG N, WANG X D, WANG L, et al. Enhancement of the Mechanical Properties of a Nb-Microalloyed Advanced High-Strength Steel Treated by Quenching-Partitioning-Tempering Process [J]. Materials Science and Engineering A, 2009,506,111.
- [9] Krauss G. Heat Treatment and Processing Principles [M]. Metals Park, OH: ASM International, 1990.
- [10] 徐锟. 新型冷轧 TRIP 钢即炮导药筒制造关键技术的研究 [D]. 北京: 北京科技大学,2009.
- [11] Miller R L. A Rapid X-Ray Method for the Determination of Retained Austenite [J]. Transactions of the ASM, 1964, 57: 892.
- [12] Speer J G, Hackenberg R E, Decooman B C, et al. Influence of Interface Migration During Annealing of Martensite/Austenite Mixtures [J]. Philosophical Magazine Letters, 2007, 87 (6):379.
- [13] ZHONG N, WANG X D, RONG Y H. Interface Migration Between Martenstie and Austenite During Quenching and Partitioning (Q&P) Process [J]. Mater Sci Technol, 2006, 22,751.
- [14] Hsu T Y, Li X M. Diffusion of Carbon During the Formation of Low-Carbon Martensite [J]. Scripta Metall, 1983, 17: 1285.
- [15] Clarke A J, Speer J G, Miller M K, et al. Carbon Partitioning to Austenite From Martensite or Bainite During the Quench and Partition (Q&P) Process: A Critical Assessment [J]. Acta Materialia,2008,56(1):16.
- [16] De Moor E, Lacroix S, Clarke A J, et al. Effect of Retained Austenite Stabilized via Quench and Partitioning on the Strain Hardening of Martensitic Steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2008, 39(11):2586.
- [17] WANG X D, HUANG B X, WANG L, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Microalloyed High-Strength Transformation-Induced Plasticity Steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, 2008, 39(1):1.
- [18] WANG X D, XU W Z, GUO Z H, et al. Carbide Characterization in a Nb-Microalloyed Advanced Ultrahigh Strength Steel After Quenching-Partitioning-Tempering Process [J]. Materials Science and Engineering A,2010,527:3373.
- [19] Rizzo F C, Edmonds D V, He K, et al. Carbon Enrichment of Austenite and Carbide Precipitation During the Quenching and Partitioning (Q&P) Process [C]// Proceedings of an International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials, Phoenix AZ: [s. n.],2005;535.