

ECAP 制备高强高韧马氏体耐热钢*

张凌义^{1,2)} 杨钢²⁾ 黄崇湘³⁾ 陈为亮¹⁾ 王立民²⁾

1) 昆明理工大学真空冶金国家工程实验室, 昆明 650093

2) 钢铁研究总院, 北京 100081

3) 中国科学院金属研究所沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘要 研究了热轧态 1Cr16Co5Ni2MoWVNbN 马氏体耐热钢经一道次等径角挤压 (ECAP) 变形 +680 °C ×2 h 空冷处理后的微观结构和力学性能。结果表明: 经 ECAP 变形后, 马氏体板条大部分已碎化成亚晶粒和位错胞, 第二相纳米粒子 ($M_{23}C_6$) 分布更弥散均匀; 经随后的退火处理, 发生了回复和部分再结晶, 位错密度有所降低, 形成大量尺寸仅几百纳米的等轴亚晶粒。ECAP 变形后材料的屈服强度有很大提高 (提高至 1400 MPa), 但延伸率和静力韧度均大幅度下降 (分别降至 7.3% 和 100 MJ/m³); 随后的退火处理可恢复其塑性 (15.4%), 其强度 (1044 MPa) 和静力韧度 (181.6 MJ/m³) 均较初始态 (922 MPa, 160.7 MJ/m³) 高。

关键词 耐热钢, 等径角挤压变形, 强度, 塑性, 静力韧度

中图法分类号 TG142.7

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2008)04-0409-05

HIGH STRENGTH AND HIGH TOUGHNESS HEAT-RESISTANT MARTENSITIC STEEL PRODUCED BY ECAP

ZHANG Lingyi^{1,2)}, YANG Gang²⁾, HUANG Chongxiang³⁾, CHEN Weiliang¹⁾, WANG limin²⁾

1) State Key Laboratory of Vacuum Metallurgy, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

2) Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081

3) Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: ZHANG Lingyi, Tel: (010)62182565, E-mail: zhanglingyi2@163.com

Supported by National High-Tech Research and Development Program of China (No.2002AA302501)

Manuscript received 2007-08-02, in revised form 2007-12-21

ABSTRACT The microstructures and mechanical properties of 1Cr16Co5Ni2MoWVNbN martensite heat-resistant steel subjected to equal channel angular pressing (ECAP) for one pass and subsequent heat treatment were investigated. It was found that most of the martensite lathes had been broken into sub-grain and dislocation cell, and the second phase nano-particles ($M_{23}C_6$) distributed more uniformly after ECAP deformation. By annealing at 680 °C for 2 h, the dislocation density decreased and more amount of equiaxed subgrains with size of several hundred of nanometers formed, while the recovery and recrystallization occurred. The yield strength of the ECAPed sample increased significantly (1400 MPa), but its elongation and static toughness decreased a lot (7.3% and 100 MJ/m³). After subsequent annealing treatment, both the strength and static toughness of the steel can be increased simultaneously (1044 MPa and 181.6 MJ/m³) in comparison with those of initial state.

KEY WORDS heat-resistant steel, equal channel angular pressing, strength, plasticity, static toughness

强度和塑性是结构材料的两个重要力学性能, 但二者往往不能同时兼顾, 即难以兼备高强度和高塑性 (或高韧

性)^[1]. 细晶强化是一种能使材料在强化的同时又使之韧化的最为有利的强韧化方式^[2]. 大量的研究表明, 超大塑性变形 (SPD) 方法可以有效地细化晶粒, 从而可以获得亚微米 (晶粒尺寸小于 1 μm) 甚至纳米晶结构^[3-5]. 在 SPD 中, 等径角挤压 (ECAP) 变形法因其能够制备出三维块体亚微米结构材料而倍受关注. 对于钢铁材料而言, 通过 ECAP 变形后, 其强度可显著提高, 但塑性却明显

* 国家高新技术研究发展计划资助项目 2002AA302501

收到初稿日期: 2007-08-02, 收到修改稿日期: 2007-12-21

作者简介: 张凌义, 男, 1980 年生, 硕士生

下降^[6-11],难以满足应用技术条件的要求.例如,普通低碳钢经多道次 ECAP 变形后,屈服强度(约 900 MPa)约是初始退火态(约 310 MPa)的 3 倍,但延伸率却由初始态的约 30% 降到约 10%,均匀延伸率仅有约 3%^[9].因此,如何能在塑性不降(或升高)的前提下,提高材料的强度成为一个亟待解决的问题.

马氏体耐热钢使用环境恶劣,容易出现超温、超压现象,导致工件失效.因此,采用适当的方法提高耐热钢的强度,并保持其塑性不降(或升高)具有重要的现实意义.本文结合耐热钢本身的特点,研究了利用等径角挤压变形提高其强度并保持塑性的方法.

1 实验方法

实验材料选用 1Cr16Co5Ni2MoWVNbN 马氏体时效耐热钢热轧棒材,主要化学成分(质量分数,%)为: C 0.15, Cr 15.71, Ni 2.1, Co 4.85, W 0.84, Mo 1.32, V 0.24, Nb 0.30, N 0.048. 实验用料经 1100 °C × 1 h 油冷 + 680 °C × 2 h 空冷处理后,用线切割取出直径为 8 mm、长为 45 mm 的圆棒用于 ECAP 处理.

ECAP 1 次变形在室温下进行,实验用模具两个内壁角分别为 $\phi=90^\circ$ 和 $\psi=30^\circ$. 计算的等效应变 $r=1.02$ ^[12]. 挤压速度控制在约 9 mm/s. 实验前模具、试样均涂上 MoS₂. ECAP 后退火制度为 680 °C × 2 h 空冷.

拉伸样品取自 ECAP 棒料,标距尺寸为直径 3 mm、长 15 mm. 拉伸实验在室温下进行,拉伸速度为 1 mm/min,实验机为 Instron 8871 材料试验机. 透射电镜(TEM)样品取自平行于挤出方向的棒料侧面. 薄膜试样经由 4% 高氯酸酒精溶液在 -25—-20 °C 条件下双喷后制得. 在 H-800 电镜下进行显微组织观察,加速电压为 200 kV.

2 实验结果与分析

2.1 显微组织结构

图 1a 为初始态试样的金相组织. 由图可见,在原奥氏体等轴晶(约 30 μm)内规则排列着马氏体板条,板条

平均宽度约 2 μm. 经 ECAP 处理后,大变形导致晶界与马氏体板条均难以分辨,如图 1b 所示. 对 ECAP 试样进行退火处理后(图 1c),晶界有所恢复,马氏体板条界变得清晰一些,表明在退火过程中发生了回复,位错密度有所降低.

图 2 为初始态试样的 TEM 明场像和第二相粒子的衍射花样. 由图可见,试样具有较低的位错密度. 试样组织由细条状马氏体板条组成,在板条界聚集了大量短棒状的纳米尺寸析出物(图中箭头所指). 衍射花样经标定确定第二相粒子为 M₂₃C₆.

图 3 为 ECAP 1 次变形后试样的 TEM 明场像及选区衍射花样. 试样经 ECAP 变形后,大部分区域的马氏体板条已经碎化,部分马氏体板条发生扭曲变形,组织由大量的亚晶粒/位错胞和部分马氏体板条构成. 如图 3a 所示,经 ECAP 一次变形后马氏体板条发生扭曲变形,在板条内形成了很多高密度位错组成的位错胞. 图 3b 所示为破碎马氏体的形貌. 由图可见,马氏体板条碎化后形成了大量的细小晶粒和位错胞,其对应的选区衍射花样中衍射环上断续斑点分布较宽,说明马氏体板条之间或亚晶粒(位错胞)之间存在着较大的取向差. 图 3c 所示为析出物的分布情况. 由图可见,随着马氏体板条的碎化, M₂₃C₆ 分布得更加弥散均匀,而不仅限制在沿晶界析出. 由于变形引入了高密度的位错,致使纳米析出物的轮廓不清晰.

图 4 为 ECAP 1 次 + 680 °C × 2 h 退火处理后试样的 TEM 明场像及相应的选区衍射花样. 由图 4a 可见,马氏体板条界变得明锐,位错胞中的位错密度有所降低,部分区域已经形成尺寸仅几百纳米的等轴状超细晶粒(如白色圆圈区域),这主要由退火过程中的组织回复所致. 此外还发生了少量的再结晶,但再结晶的晶粒尺寸都不大,仅几百纳米(图 4b). 经回复,在位错密度较低的区域重新清晰地观察到纳米析出物,如图 4c 中箭头所指. 与图 2 的初始态相比,析出物形状趋于圆形,尺寸也较小,说明析出物随马氏体板条的扭曲和破碎也相应的破碎并更弥散的分布.

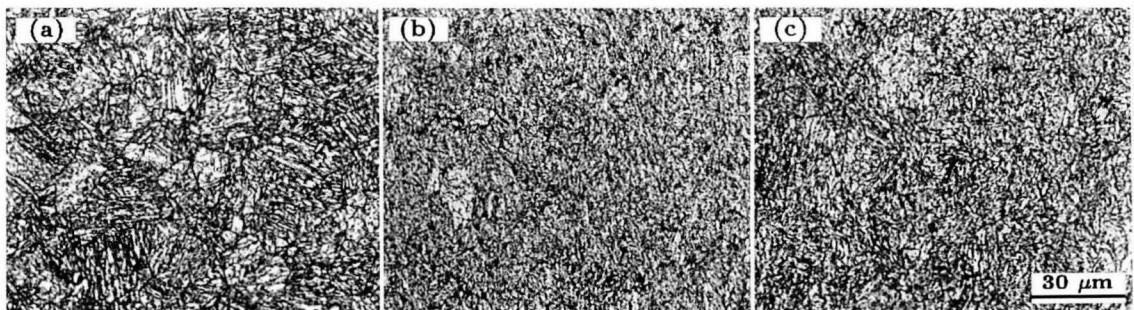


图 1 不同处理条件下试样的金相组织

Fig.1 Optical microstructures of the tested martensite steel samples at different treated conditions
 (a) initial (1100 °C × 1 h/O.Q.+680 °C × 2 h/A.C.), martensite laths formed in primary austenite grains
 (b) ECAP one pass (effective strain 1.02), laths refined and disorder distribution
 (c) ECAP one pass +680 °C × 2 h/A.C., recovery structure

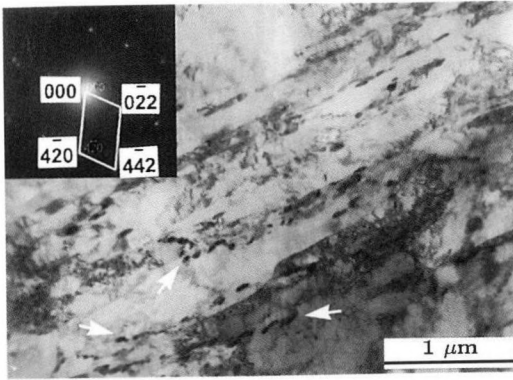


图 2 初始态试样的 TEM 明场像和第二相粒子的衍射花样

Fig.2 Bright-field TEM micrograph of initial sample and diffraction pattern of a precipitates ($M_{23}C_6$), the arrows indicate $M_{23}C_6$ distributed along the boundaries of martensitic lathes

2.2 力学性能

图 5a 为不同实验条件下耐热钢的室温拉伸工程应力-应变曲线. 由图可见, 初始态回火 2 h 试样的屈服强度和抗拉强度分别为 922 和 1157 MPa, 均匀塑性变形区域较宽 (约 6%). 初始态回火 2 和 4 h 的处理对强度和塑性的影响不明显. 经 ECAP 变形后, 屈服强度较初始态提高约 52%(1400 MPa). 试样在经初始很小应变量的快速应变硬化后, 流变应力快速下降, 均匀塑性变形量不到 2%. 这主要是因为大塑性变形制备的超细组织的加工硬化能力比较低, 从而导致材料在塑性变形初期即出现了颈缩^[13,14]. 这种结果表明, 通过 ECAP 变形, 在试样内部注入了很大的应变储能, 位错密度增大, 试样应变硬化非常严重. 对 ECAP 试样进行 680 °C 退火 2 h 处理后, 试样强度有一定程度的回落 (屈服强度和抗拉强度分别是 1037 和 1337 MPa, 仍较初始回火试样高 115 和 180 MPa), 但均匀塑性变形能力有明显的增加, 达到初始

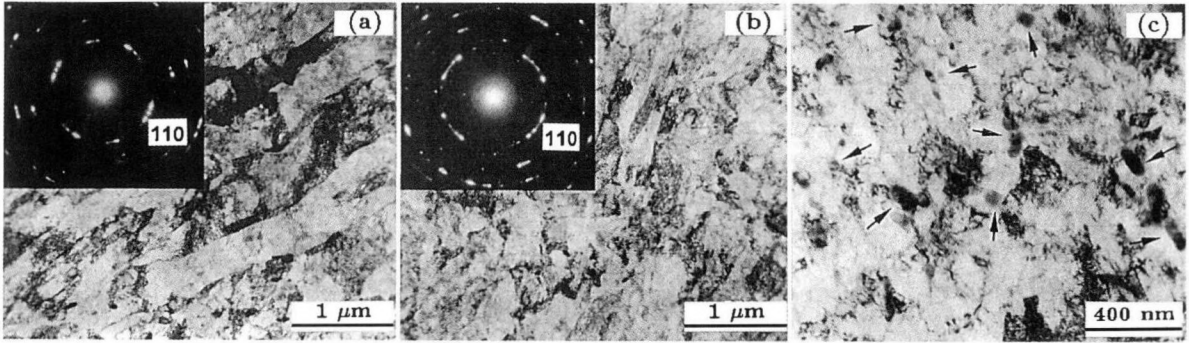


图 3 ECAP 1 次变形后试样的 TEM 明场像及相应的选区衍射花样

Fig.3 Bright-field TEM micrographs and corresponding selected-area diffraction patterns of the sample after ECAP deformation for one pass

- (a) distorted martensitic lathes
- (b) small sized subgrains and dislocation cells formed due to the fragmentation of martensitic laths
- (c) dispersive $M_{23}C_6$ precipitates as shown as arrows

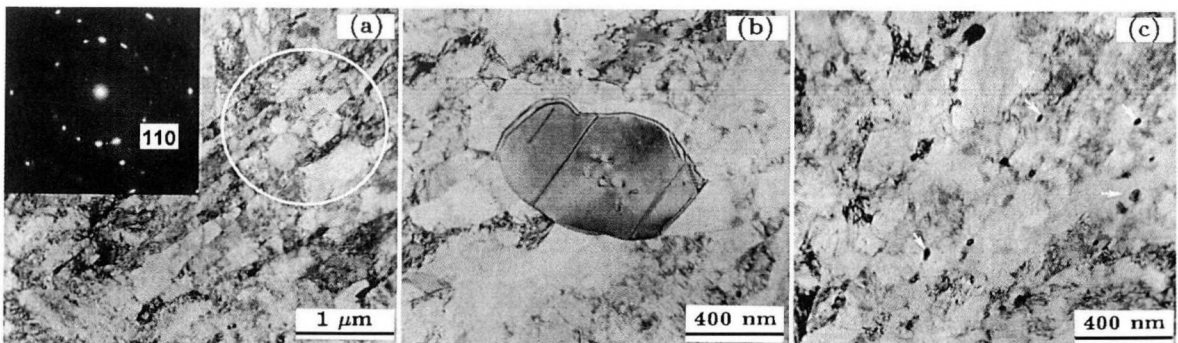


图 4 ECAP 1 次 +680 °C × 2 h 空冷样品的 TEM 明场像及相应的选区衍射花样

Fig.4 Bright-field TEM micrographs and corresponding selected-area diffraction pattern of the sample after treatment of ECAP one pass +680 °C × 2 h/A.C.

- (a) martensitic lathes after recovery, the white circle markets small sized subgrains with low dislocation density in martensitic lathes
- (b) a recrystallized grain
- (c) dislocation cells after recovery, the arrows indicate the dispersive $M_{23}C_6$

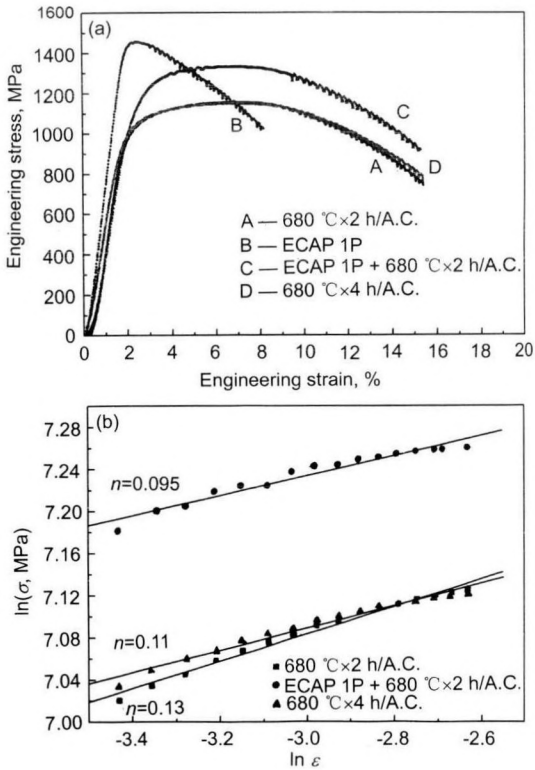


图5 不同处理条件下试样的室温拉伸应力-应变曲线和应变硬化指数

Fig.5 Room temperature tensile curves (a) and work hardening rates (b) of the samples at different treated conditions

回火态水平(约5%)。这主要由于两方面的原因:一是试样退火后发生回复,使得位错密度降低,导致强度降低,同时也重新获得一些应变硬化能力,使得均匀变形能力恢复到初始水平;另一方面,由于大变形使得第二相粒子重新均匀地分布(图3c),因而退火导致强度不会降低太多,但可恢复材料的均匀变形能力。从力学性能实验结果可以看出,通过ECAP变形与退火处理相结合可以获得强度和塑性均较理想的配合。

拉伸变形时,金属材料均匀塑性变形阶段的真应力与真应变一般都符合 Hollomon 关系式^[15]

$$\sigma = K\epsilon^n \quad (1)$$

式中, σ 为真应力, ϵ 为真应变, n 为应变硬化指数, K 为硬化系数(真应变等于 1.0 时的真应力)。图 5b 给出了变形前后试样的应变硬化指数 n 。初始态回火 2 和 4 h 试样的应变硬化指数 n 分别为 0.13 和 0.11; 经 ECAP+退火工艺处理后 $n=0.095$, 达到了与初始态相当的水平。可见,后者具备与初始态试样相当的应变硬化能力。

静力韧度是反映材料综合机械性能的重要指标^[16]。其计算公式如下:

$$U = \int_0^{\epsilon_f} \sigma' d\epsilon \quad (2)$$

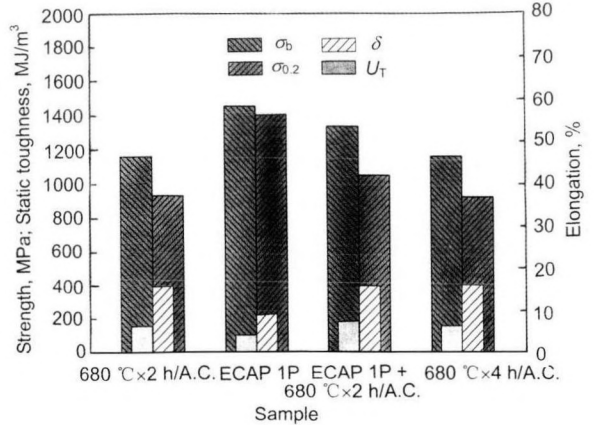


图6 不同处理条件下试样的强度、延伸率和静力韧度柱状图
Fig.6 Histograms of strength, elongation and static toughness of the samples at different treated conditions

式中, U 为静力韧度, σ' 为流变应力, ϵ_f 为断裂时的总应变。静力韧度反映在拉伸应力-应变曲线上就是拉伸应力-应变曲线与应变轴所围的面积。一般地,对于单一具有高强度或高塑性的材料其静力韧度较低,只有同时具有高强度和高塑性的材料才具有高的静力韧度。图 6 为不同实验条件下试样的强度、塑性和静力韧度柱状图。

由图可见,初始回火 2 和 4 h 试样具有较好的静力韧度(约 160 MJ/m³); 试样经 ECAP 1 次变形后,其静力韧度减小至约 100 MJ/m³, 造成这种现象的原因是试样经 ECAP 变形后,材料的均匀塑性变形量太小;对 ECAP 试样进行退火处理后,试样同时具有高强度和良好的塑性,因此其静力韧度较初始态高,约达到 180 MJ/m³。

3 讨论

3.1 组织细化对材料强韧性的影响

组织或细晶强化是通过细化组织(或晶粒)使得界面(如晶界)所占比例增高而阻碍位错运动,从而提高材料的强韧性。经 ECAP 变形,马氏体板条扭曲、破碎后形成大量的仅几百纳米大小的亚晶粒和位错胞,使得组织得到明显细化。此时的材料具有很高的强度,但进一步应变硬化的能力降低,导致其均匀塑性变形量大为减小(图 5a 中曲线 B),因而其韧性也会很低(图 6)。在随后的退火过程中,通过位错的回复作用可降低位错密度,同时也促使形成更多的低位错密度的等轴细小晶粒(图 4a)。ECAP 材料经退火后重新获得与初始态相当的应变硬化能力(图 5b),其均匀塑性变形能力也相应的增强(图 5a 中曲线 C)。相比于初始态,ECAP+退火处理后的组织更细,同时均匀变形能力也与之相当,因而其韧性也高(图 6)。

3.2 第二相析出对材料强韧性的影响

马氏体时效钢通过析出第二相粒子并弥散分布在基体金属上而得到强化。第二相粒子的存在可以阻碍位错的滑移并促进位错的塞积,从而使材料的强韧性可以同时提高^[17]。第二相强化机制主要有 Orowan 机制(位错绕

过第二相颗粒并留下环绕颗粒的位错环)和切过机制(位错切过第二相)。两者之间存在一临界转换尺寸,在此尺寸时第二相强化机制在 Orowan 机制和切过机制之间将发生转换。对于钢铁材料,大多数情况下第二相的尺寸均大于临界转换尺寸,因而其强化机制主要是 Orowan 机制,这时细化第二相颗粒的尺寸对强化效果提高的作用非常显著^[2]。此外,第二相粒子的分布也对材料的力学性能有重要的影响。第二相粒子分布越弥散均匀,对材料的强韧化效果的提高就越显著。

在 ECAP 过程中,由于强烈的剪切作用,第二相粒子的破碎甚至溶解都可以发生。这在 Al-Mg-Si 合金^[18]和铝合金^[19]中已有证明。本实验也观察到纳米析出物有破碎的迹象,如图 4c 所示。另一方面,随着马氏体板条的变形和碎化,纳米析出物的分布也将更为弥散均匀,如图 3c 和 4c 所示,第二相粒子($M_{23}C_6$)不限于在板条界析出,而是弥散分布在组织内部。随后的退火可以降低位错密度,但并不影响析出物的均匀分布。因此,第二相粒子的部分破碎和重新均匀分布对材料的强韧化效果的提高较 ECAP 变形前更为显著。

4 结论

(1) 马氏体耐热钢经 ECAP 变形后,马氏体板条发生扭曲和碎化,位错密度增大,组织主要由大量的位错胞及部分马氏体板条构成。经 680 °C ×2 h 空冷处理后,通过回复及少量再结晶作用,位错密度降低,同时形成大量的尺寸仅几百纳米的等轴晶。

(2) 第二相碳化物粒子的分布随马氏体板条的变形和破碎变得更加弥散均匀。

(3) ECAP 变形后,马氏体耐热钢强度有很大提高,但塑性却下降很快,静力韧度很低。经 680 °C ×2 h 空冷处理后可重新获得应变硬化能力,均匀塑性变形量与初始态相当,强度和静力韧度均较初始态高。因此,ECAP+热处理可有效的提高马氏体时效钢的强韧性。

参考文献

[1] Valiev R Z. *Nature*, 2002; 419: 887

- [2] Yong Q L. *Second-Phase in Iron & Steel Materials*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 11
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 11)
- [3] Valiev R Z, Islamgaliev R K, Alexandrov I V. *Prog Mater Sci*, 2000; 45: 103
- [4] Huang C X, Wang K, Wu S D, Zhang Z F, Li G Y, Li S X. *Acta Mater*, 2006; 54: 655
- [5] Huang C X, Gao Y L, Yang G, Wu S D, Li G Y, Li S X. *J Mater Res*, 2006; 21: 1687
- [6] Fukuda Y, Ohishi K, Horita Z, Lang T G. *Ultrafine Grained Steels*. Tokyo: Iron and Steel Institute of Japan, 2001: 156
- [7] Gong Z H, Wang B F, Yang G. *Spec Steel*, 2005; 26(1): 24
(龚志华, 王宝峰, 杨钢, 特殊钢, 2005; 26(1): 24)
- [8] Zhao X C, Yao X C, Liu X Y. *J Mater Sci Eng*, 2006; 24: 396
(赵西成, 姚筱春, 刘晓燕. 材料科学与工程学报, 2006; 24: 396)
- [9] Park K T, Kim Y S, Lee J G, Shin D H. *Mater Sci Eng*, 2000; A293: 165
- [10] Shin D H, Kim W G, Ahn J Y, Park K T, Kim N J. *Metall Ital*, 2006; 5: 49
- [11] Shin D H, Seo C W, Kim J, Park K T, Choo W Y. *Scr Mater*, 2000; 42: 695
- [12] Suc J Y, Kim H S, Park J W, Chang J Y. *Scr Mater*, 2001; 44: 677
- [13] Chinh N Q, Horváth G, Horita Z, Langdon T G. *Acta Mater*, 2004; 52: 3555
- [14] Huang C X, Wu S D, Li G Y, Liu T, Jiang C B, Li S X. *Acta Metall Sin*, 2004; 40: 1165
(黄崇湘, 吴世丁, 李广义, 刘腾, 姜传斌, 李守新. 金属学报, 2004; 40: 1165)
- [15] Hollomon J H. *TMS AIME*, 1945; 162: 268
- [16] William D, Callister J. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001: 64
- [17] Zhao Y H, Liao X Z, Sheng C, Ma E, Zhu Y T. *Adv Mater*, 2006; 18: 2280
- [18] Cabibbo M, Evangelista E, Vedani M. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 1353
- [19] Kim Y G, Hwang B, Lee S, Kim W G, Shin D H. *J Korean Inst Met Mater*, 2005; 43(1): 1