

形变对铁铜合金时效析出的影响

李 闯¹⁾ 王学敏¹⁾ 尚成嘉¹⁾ 郑长安¹⁾ 刘学一²⁾ 贺信莱¹⁾

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 首钢(集团)公司技术研究院, 北京 100041

摘 要 对铁铜合金分别进行 50% 和 80% 冷变形, 利用金相显微镜以及高分辨透射电镜研究形变热处理过程中的微观组织与沉淀析出, 分析形变量对时效析出的影响. 结果表明, 变形有助于第二相的析出, 大的冷变形量时沉淀相粒子形成的速率更快, 所占体积分数更大. 优先析出为富铜过渡相, 这种富铜过渡相所形成的 GP 区对合金起强化作用, 其后随时效时间延长这种富铜相逐渐转变成 ϵ -Cu.

关键词 铁铜合金; 时效; 形变热处理; 析出; GP 区

分类号 TG 142.1

Influence of thermo-mechanical processing on aging precipitation of Fe-Cu alloys

LI Chuang¹⁾, WANG Xuemin¹⁾, SHANG Chengjia¹⁾, ZHENG Chang'an¹⁾, LIU Xueyi²⁾, HE Xinlai¹⁾

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Shougang Technical Research Institute, Shougang Iron and Steel Group Co., Beijing 100041, China

ABSTRACT The aging precipitation of a Fe-Cu alloy cold-deformed 50% and 80% was studied. Optical microscope and HREM were employed to observe the microstructure and precipitation in thermo-mechanical processing, and the effect of cold deformation on the aging precipitation was analyzed. The results show that cold deformation is helpful to the precipitation of second phase, after a large quantity of cold deformation the precipitation is accelerated and the bulk volume of second phase becomes greater. Copper-rich transition phase is precipitated in advance and then transformed to ϵ -Cu phase with the increase of time during the overaging period. The copper-rich phase, i.e. GP zone, is the main cause to strengthen the alloy.

KEY WORDS Fe-Cu alloy; aging; thermo-mechanical processing; precipitation; GP zone

20 世纪 80 年代开发的高强韧性、良好焊接性和耐蚀性的船体用钢^[1], 将铜作为合金元素加入钢中, 利用其时效硬化效应获得良好的综合性能^[2-3]. 目前研究情况来看, 在 ϵ -Cu 时效析出行为方面已经作了大量的工作^[4-7], 而对冷变形所产生的影响的研究则较少, 本文通过对不同形变的合金进行时效处理, 观察形变量和析出物对其性能产生的综合影响.

1 实验方法

实验合金的主要化学成分为(质量分数, %): C, 0.015; Cu, 1.5. 实验材料是在 25 kg 真空感应

炉上冶炼, 真空铸锭并快冷. 铸锭之后在 1000 °C 加热锻造成直径 14 mm 的圆棒, 在此圆棒上取样加工成不同试样进行实验.

试样在进行冷轧处理后形变量分别为 50% 和 80%, 并进行时效处理, 时效温度为 300 °C, 保温时间为 5~600 min 不等, 在表面洛氏维氏硬度计上测定维氏硬度(HV), 选用载荷 49 N.

经线切割制成厚 0.3 mm 薄片, 机械磨光到 0.08 mm, 冲成直径为 3 mm 的圆片, 用 5% 高氯酸乙醇溶液电解双喷减薄至穿孔, 温度为 -30 °C, 电压为 50 V, 制成电镜试样. 金相试样抛光后用 3% 硝酸乙醇溶液侵蚀.

收稿日期: 2008-01-23 修回日期: 2008-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 50471089)

作者简介: 李 闯(1981-), 男, 博士研究生; 贺信莱(1938-), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: hexl@mater.ustb.edu.cn

2 实验结果及讨论

从 300℃ 时效硬度曲线(图 1)可以看出:经冷轧后的硬度较原始硬度(HV 108.4)有了较大的提高,随时效时间的增加,试样分别出现两个峰值,形变量

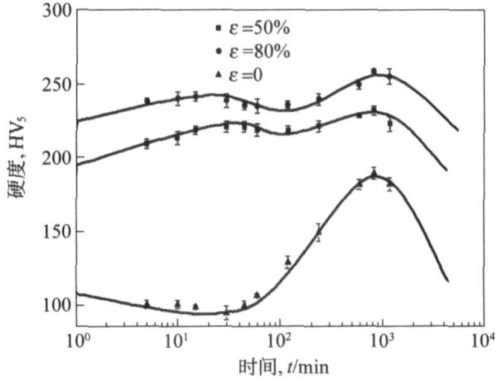


图 1 50%和 80%冷变形和未变形样品 300℃ 时效硬化曲线
Fig.1 Hardness curves of 50%, 80% cold-deformation and undeformed specimens aging at 300℃

为 50%和 80%的试样分别在 30 min 和 15 min 出现第一个时效峰, 所对应的硬度分别为 HV 220 和 HV 240, 延长时效时间, 试样硬度经历下降再上升的过程, 在时效 10 h 分别出现第二个时效峰, 对应的硬度分别为 HV 231.6 和 HV 251.6. 与未变形试样相比, 冷变形之后再经热处理硬度变化幅度较小.

经冷变形 50%和 80%的样品在 300℃ 回火时的组织演变过程如图 2 和图 3 所示. 从图 2 中可以看出, 经 50%变形的试样组织主要为拉长的铁素体晶粒, 其中伴随有一些由于形变破碎得到的小晶粒, 在回火过程中的各阶段组织形貌无太大区别, 只伴随有组织的回复. 从图 3 中发现, 经 80%变形的样品组织形貌和 50%变形样品明显不同, 已看不出明显的铁素体晶粒形貌, 可能是因为大变形量破碎了铁素体晶粒所致, 样品内部存在大量的形变带, 在回火过程的不同阶段, 组织形貌同样区别不大, 只伴随有组织回复过程.

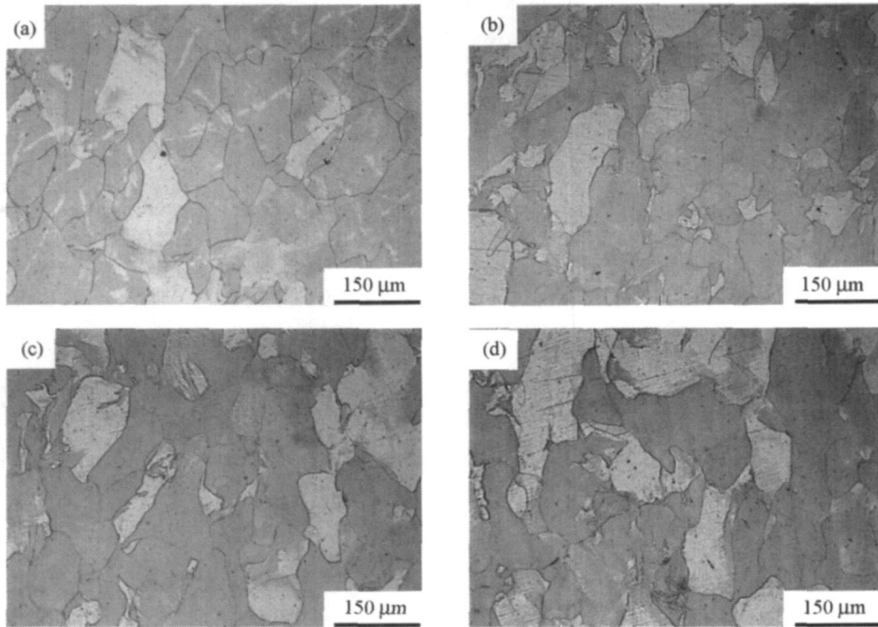


图 2 50%冷变形样品 300℃ 回火不同时间的金相组织. (a) 未回火; (b) 5 min; (c) 30 min; (d) 10 h

Fig.2 Metallographic structures of specimens after the 50% cold deformation and aging at 300℃: (a) original; (b) 5 min; (c) 30 min; (d) 10 h

预变形样品的硬度值比未经变形样品的硬度值明显要高, 该现象与变形导致的位错的行为作用和变形促进析出有很大的关系. 冷变形导致样品内部产生大量的形变位错, 这些位错相互作用, 会显著增加样品的硬度. 另外, Dutta 和 Sellars 等在对含铌钢的研究中^[8]指出, 应变促进微合金元素析出行为的主要原因是形变导致大量位错, 位错不但为微合金元素的扩散提供了快速通道, 还可以从多个方面促

进析出物的形核^[9], 如产生大量形变带, 补偿了形核所需要的应变能, 在这些地方, 析出物形核所需的能量较小, 形核位置增多, 形核比较容易; 同时, 变形将试样的晶粒压成长条状(如图 2 和图 3 所示), 使晶界面积大大增加, 补偿了形核所需的界面能, 而晶界又是粒子析出的最佳位置, 变形能够促进微合金元素的析出. 时效析出过程是位错强化和析出强化共同作用的过程, 必然会加快样品的时效硬化现象.

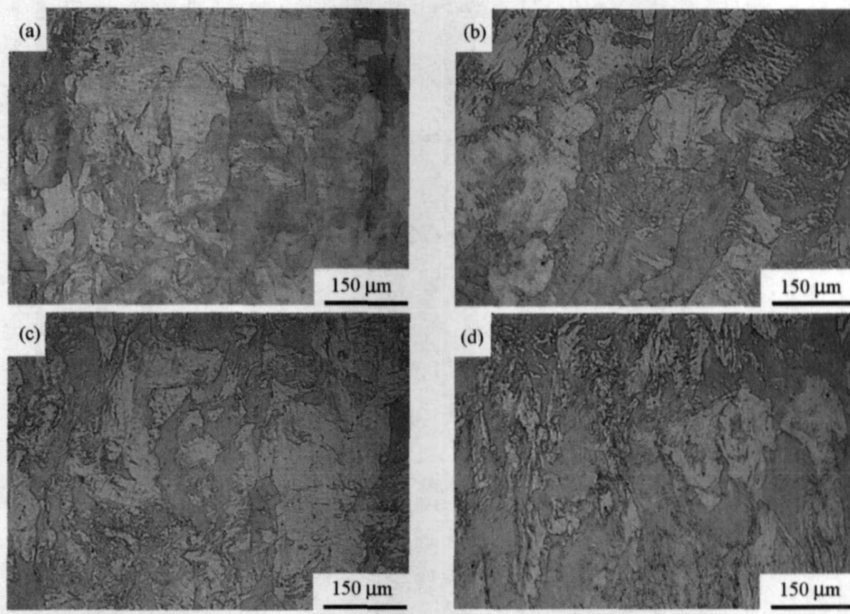


图 3 80%冷变形样品 300 °C 回火不同时间的组织. (a) 未回火; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 10 h

Fig. 3 Metallographic structures of specimens after the 80% cold deformation and aging at 300 °C: (a) original; (b) 5 min; (c) 15 min; (d) 10 h

冷变形样作用的结果, 在时效初期, 由于冷变形引起的大量位错的存在, 位错强化占主导作用, 之后在时效过程中伴随着位错的不断回复, 位错强化起到的作用越来越弱, 而不断析出的含铜颗粒开始占据硬化的主导作用.

在光学显微镜下观察时效过程中组织的演变过程可以明显看到回火过程中组织的回复现象, 此亦

是回火过程中组织软化的主要原因. 硬度的变化总体来说是组织回复、位错强化和析出强化共同作用的结果. 但是并没有看到析出相或者过渡相的存在, 这是因为析出物是极为细小的, 采用光学显微镜观察不到. 图 4 和图 5 给出了样品经 50% 和 80% 冷变形后未回火和在 300 °C 分别回火不同阶段的透射电镜照片.

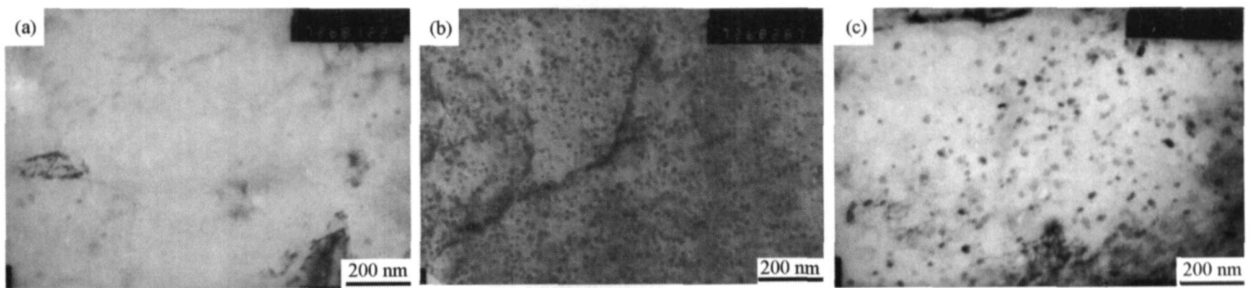


图 4 50%冷变形样品 300 °C 回火不同时间的 TEM 照片. (a) 未回火; (b) 30 min; (c) 10 h

Fig. 4 TEM micrographs of specimens after the 50% cold deformation and aging at 300 °C: (a) original; (b) 30 min; (c) 10 h

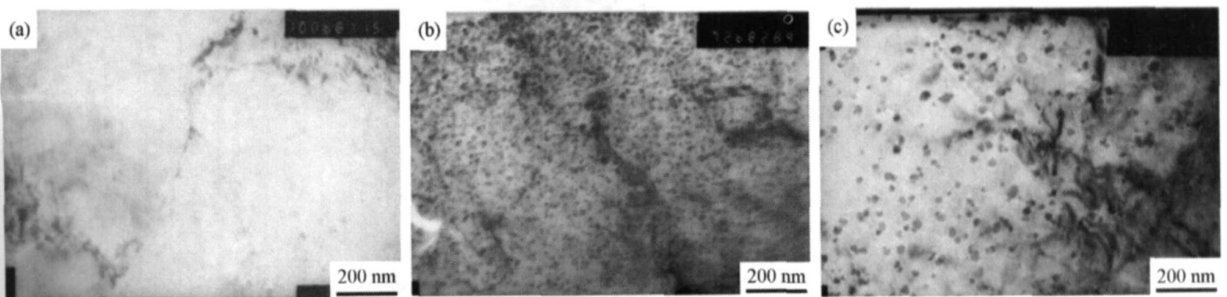


图 5 80%冷变形样品 300 °C 回火不同时间的 TEM 照片. (a) 未回火; (b) 15 min; (c) 10 h

Fig. 5 TEM micrographs of specimens after the 80% cold deformation and aging at 300 °C: (a) original; (b) 15 min; (c) 10 h

从图 4(a)和图 5(a)中可以看出,不论是经 50%冷变形还是经 80%冷变形的样品,未回火试样内部均未观察到大量的析出颗粒,在观察到的视场范围内没有发现明显的析出颗粒. 从前面的硬度结果知道,经 50%冷变形的试样在回火约 30 min 时出现明显的硬度峰值,从图 4(b)中可以看出此时在基体内部出现大量细小的弥散分布的第二相区域,尺度在 10~20 nm. 从图 5(b)可以看出经 80%冷变形的试样析出速率更快,在回火 15 min 时就形成了大量细小弥散分布的析出,这些弥散分布的细小析出同位错相互作用,引起试样在短时间回火后就会快速出现时效硬化现象. 根据研究^[10]发现变形有助于第二相的析出,Sengupta 称之为“应变诱导沉淀”,

并指出,大的冷变形量时形成更细小、分布更均匀、体积分数更大的沉淀相粒子. 由图 5 与图 4 对比可见,80%冷变形样品中析出物的体积分数要高于 50%冷变形样品中的析出物,并且分布更为均匀,这也很好地解释了大形变量与高硬度之间的关系.

由图中可以看出第二项区域的体积分数远高于该合金中铜的质量分数 1.5%,很显然不是纯铜颗粒. 为了进一步研究析出相的成分,对样品中析出物进行了能谱分析和高分辨电镜的拍照. 图 6 为高分辨电镜下的析出物形貌,图中可见短时间时效时产生的第二项区域为边界模糊的片状物质,而经过长时间的时效处理后,析出物边界已变得很明显,并且体积变的更小.

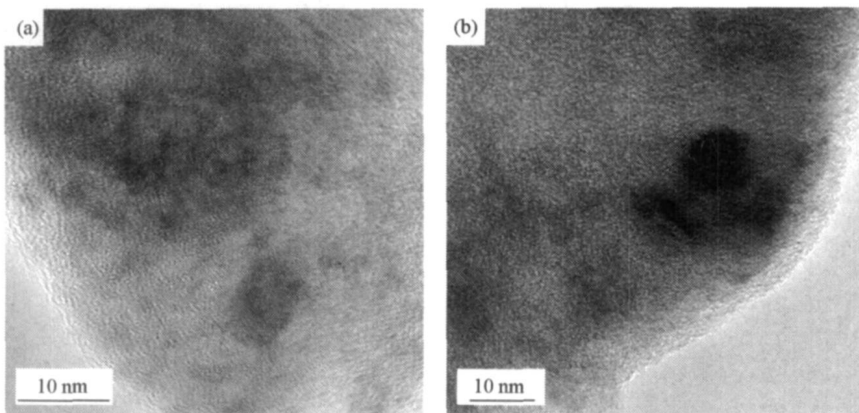


图 6 80%冷变形样品 300 °C回火不同时间析出物形貌. (a) 15 min; (b) 10 h

Fig.6 HREM micrographs of specimens after the 80% cold deformation and aging at 300 °C: (a) 15 min; (b) 10 h

本实验对等温时效过程中的析出颗粒进行了成分分析,时效峰值处析出颗粒(图 6(a))中铜的质量分数为 34.1% (图 7(a)),而时效后期析出颗粒

(图 6(b))中铜的质量分数为 42.7% (图 7(b)),可见析出的并非纯铜而是一种铁含量较高的富铜颗粒.

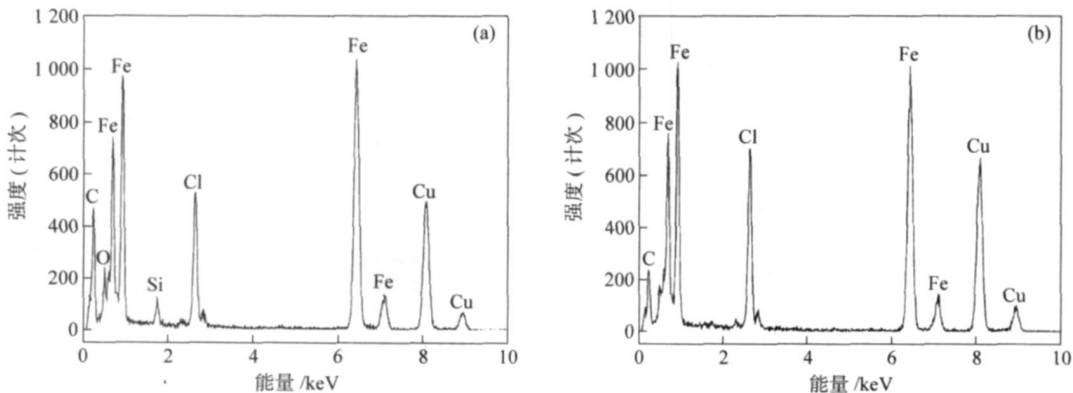


图 7 80%冷变形样品 300 °C回火不同时间析出物能谱分析. (a) 15 min; (b) 10 h

Fig.7 EDS analysis of 80% cold deformation precipitates aging at 300 °C: (a) 15 min; (b) 10 h

当异类原子间结合能低于同类原子间结合能时,则异类原子倾向于近邻,此时 Cu 溶质原子周围大都是铁原子,出现短程有序,这种短程有序结构称

有序畴. 在有序畴内可以完全有序,因此有衍射斑点. 对时效 15 min 和 10 h 的样品进行选区衍射(相机常数为 $L\lambda = 2.168 \text{ mm} \cdot \text{nm}$),入射方向分别为

[001]和[011]。由以上透射电镜衍射照片(图 8)可以看出,电子束入射方向上均出现两组规则的衍射斑,图中除大而亮的斑点以外,还存在小而暗的小斑点。经过标定大斑点为 α -Fe,小而暗的斑点则为有序畴的衍射结果^[11]。最初形成的是富铜偏聚区这类产物既为 GP 区^[12],为 bcc 结构,其与母体铁素体保持共格,在试样硬度峰值时,其主要结构也为 bcc 结构,在过饱和的铁素体母体中形成并长大,时效峰的硬度很高,与这些偏聚区中铜的完全有序化和与基体共格连接有密切的关系,按照沉淀强化的一般规律,GP 区与基体保持共格为时效峰处的结构特

征。时效后期,随着 GP 区中铜的不断富集演化,GP 区开始向 fcc 的 ϵ -Cu 析出粒子转化,铜原子不断富集,颗粒间距变大,弥散度降低,并由原来的颗粒状变成棒状或者盘状,虽然 ϵ -Cu 粒子的析出密度比 GP 区的密度要小,但是其含铜量明显高于 GP 中的含铜量,致使对位错的阻碍作用也相应要大,因此随着 GP 区向 ϵ -Cu 析出粒子的转化,导致试样在时效后期硬度会再度上升,如图 4(c)和图 5(c)所示,图中可清晰得看到弥散分布的析出颗粒已经向 ϵ -Cu 转化。由此可见,冷变形量不同的样品强化效果符合时效硬度曲线的变化。

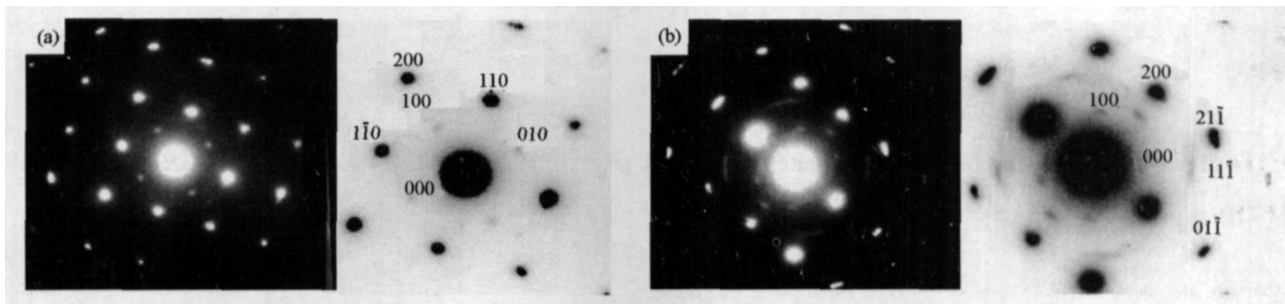


图 8 80%冷变形样品 300 °C 回火不同时间析出物选区衍射花样及标定。(a) 15 min; (b) 10 h

Fig. 8 Electron diffraction of precipitates in specimens after the 80% cold deformation and aging at 300 °C; (a) 15 min; (b) 10 h

3 结论

(1) 实验用合金经 50% 和 80% 冷变形后在 300 °C 进行等温时效回火,其金相组织为拉长铁素体和一些破碎的小晶粒,并伴有恢复组织,其硬度曲线分别在 30 min 和 15 min 处出现峰值。

(2) 实验表明变形有助于第二相的析出,大的冷变形量时形成更细小、分布更均匀、体积分数更大的沉淀相粒子,并且形变量越大达到硬度峰值所用时间越短。

(3) 时效过程中首先析出与基体共格的富铜过渡相,并形成 GP 区,使硬度达到峰值。在时效后期这些过渡相逐渐转变成 fcc 结构的 ϵ -Cu 颗粒,并使硬度再次提高。

参 考 文 献

[1] Montemarano T W, Sack B P, Gudas J P. High strength low alloy steels in naval construction. *J Ship Prod.* 1986, 2(3): 145
 [2] Krishnadev M R. Development and characterization of a new family of copper containing HSLA steels// *Conference Proceedings of International Conference on Technology and Applications of HSLA Steels.* Metals Park, 1984: 129
 [3] Hwang G C, Lee S, Yoo J Y, et al. Effect of direct quenching on microstructure and mechanical properties of copper-bearing high strength alloy steels. *Mater Sci Eng A*, 1998, 252: 256

[4] Wang X M, Zhou G F, Yang S W, et al. Aging of HSLA steels bearing copper. *J Iron Steel Res.* 2000, 12(5): 40
 (王学敏, 周桂峰, 杨善武, 等. 含铜低合金高强钢的时效行为. *钢铁研究学报*, 2000, 12(5): 40)
 [5] Yin G Q, Yang C F, Lv Y N, et al. Age Hardening of ultra-low carbon steel bearing copper. *J Iron Steel Res.* 2004, 16(4): 61
 (尹桂全, 杨才福, 吕忆农, 等. 含铜合金的时效硬化. *钢铁研究学报*, 2004, 16(4): 61)
 [6] Li C, Wang X M, Zhou G F, et al. Aging precipitation in low carbon bainitic steels. *J Univ Sci Technol Beijing.* 2006, 28(6): 534
 (李闯, 王学敏, 周桂峰, 等. 低碳贝氏体钢中的时效析出行为. *北京科技大学学报*, 2006, 28(6): 534)
 [7] Wang H Y, Liu Z C, Ren H P, et al. Effect of solution temperature on aging of steel containing copper. *J Baotou Univ Iron Steel Technol.* 2004, 23(1): 41
 (王海燕, 刘宗昌, 任慧平. 固溶温度对含铜钢时效行为的影响. *包头钢铁学院学报*, 2004, 23(1): 41)
 [8] Dutta B, Valdes E, Sellars C M. Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C, N) in austenite. *Acta Metall Mater.* 1992, 40(4): 653
 [9] Tian W Z, Liu J, Yuan Z X. Carbonitride precipitation and structure in micro alloy steel after cold deformation. *J Wuhan Univ Sci Technol Nat Sci.* 2006, 29(3): 233
 (田文洲, 刘静, 袁泽喜. 冷变形后微合金钢碳氮化物的析出与组织. *武汉科技大学学报:自然科学版*, 2006, 29(3): 233)

765)

- [8] Tin S, Pollock T M, Murphy W. Stabilization of thermosolutal convective instabilities in Ni-based single-crystal superalloys: carbon additions and freckle formation. *Metal Mater Trans A*, 2001, 32(3): 1743
- [9] Lu S Q, Shang B Z, Luo Z J, et al. Properties, microstructure and application of cobalt-base superalloy MP159. *Mater Sci Eng*, 1998, 16(3): 42
(鲁世强, 尚保忠, 罗子健, 等. 钴基高温合金 MP159 的性能、组织及应用. 材料科学与工程, 1998, 16(3): 42)
- [10] Chen R Z, Wang L B, Li J H. Review and prospect on developments of cast superalloys. *J Aeronaut Mater*, 2000, 20(1): 55
(陈荣章, 王罗宝, 李建华. 铸造高温合金发展的回顾与展望. 航空材料学报, 2000, 20(1): 55)
- [11] Jiang W H, Guan H R, Hu Z Q. Study on heat treatment of DZ40M directionally solidified cobalt base superalloy. *J Aeronaut Mater*, 2001, 21(1): 1
(姜文辉, 管恒荣, 胡壮麒. 定向凝固钴基高温合金 DZ40M 的热处理研究. 2001, 21(1): 1)

(上接第 1357 页)

- [10] Cao Y, Liu J W, Yi D Q, et al. Influence of trace elements and thermo-mechanical processing on properties of Cu-base elastic alloy. *Mining Metall Eng*, 2001, 21(3): 86
(曹昱, 刘锦文, 易丹青, 等. 微合金化与形变热处理对铜基弹性合金组织性能的影响. 矿冶工程, 2001, 21(3): 86)
- [11] Liu Z C, Lu H, Li W X, et al. Ordering domain in high purity steel containing copper. *J Iron Steel Res*, 2006, 18(11): 40
(刘宗昌, 卢弘, 李文学, 等. 含铜高纯钢中的有序畴. 钢铁研究学报, 2006, 18(11): 40)
- [12] Yu Y N. *Principles of Metal*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2000: 495
(余永宁. 金属学原理. 冶金工业出版社, 2000: 495)