

文章编号:1007-2861(2008)05-0467-05

## 可焊可热镀锌相变诱发塑性钢研制

李麟, 史文, 张梅, 何燕霖, 刘华初, 符仁钰

(上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

**摘要:** 分析了强塑性组合极好的相变塑性钢在应用的广泛性方面, 反而远不及强塑性不如它的双相钢的原因. 参照热力学和动力学计算结果, 研制了可热镀锌并具有良好焊接性的相变塑性钢, 并得到试验和生产证实. 为了适应国内钢厂生产, 提出以磷代硅以提高钢的可镀性方法, 从而代替了国外以铝代硅的方法.

**关键词:** 相变塑性钢; 焊接性; 热镀锌; 热力学; 动力学

**中图分类号:** TG 156      **文献标志码:** A

## Development of TRIP Steel with Good Weldability and Galvanizing Property

LI Lin, SHI Wen, ZHANG Mei, HE Yan-lin, LIU Hua-chu, FU Ren-yu  
(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

**Abstract:** TRIP steel is less popular in automobile industry as compared with DP steel although the latter has much lower strength and ductility. Reasons for this are listed. By careful calculation based on thermodynamics and kinetics, a new type of TRIP steel with good weldability and galvanizing property is successfully developed both in the university laboratory and on a modern production line of steel plant. In order to make the steel suitable for domestic metallurgy processing, phosphorus is used to substitute silicon instead of aluminum.

**Key words:** TRIP steel; weldability; galvanizing property; thermodynamics; kinetics

早在1924年Sauveur<sup>[1]</sup>就发现,铁在相变时会发生软化即流变应力减少现象,称为相变软模或相变诱发塑性. Ankara等人<sup>[2]</sup>曾对铬镍钢在马氏体点或略高于马氏体点的温度下受应力作用发生的相变塑性进行了测定,发现经应力协作促发的马氏体相变具有明显的相变塑性.因而可在该温度点以上加应力,也即将钢在奥氏体状态下加工变形以后再进行淬火,经此处理后的钢不仅具有高强度,同时也具有较好的塑性.但为使钢可在奥氏体状态下变形而

不发生相变或析出第二相,钢中奥氏体应具有有良好的热稳定性及机械稳定性,这就需要在钢中加入较多的合金元素如Cr, Ni等,实际上也就提高了钢的价格.另一方面,在中温时的大变形在工业生产上也有困难.这两方面的原因使该钢难以投入实际应用.虽然Zackay等人<sup>[3]</sup>综合了前人大量杰出工作,发展出一种兼具高强度和高塑性的新钢种即相变诱发塑性钢或相变塑性钢(phase transformation induced plasticity steel, TRIP steel),但在20世纪80年代前

收稿日期:2008-04-14    基金项目:国家自然科学基金资助项目(50671061)

通信作者:李麟(1946~),男,教授,博士生导师,博士,研究方向为汽车板研发和材料热力学. E-mail:liling@shu.edu.cn

该钢仍未能投入规模生产。

近年来人们在价格低廉的 C-Mn-Si 钢中也发现了良好的相变塑性<sup>[4]</sup>。将该钢加热至亚临界区保温一段时间后使其完成奥氏体转变,然后冷却到贝氏体转变区进行过时效处理,转变一定量贝氏体并由此使奥氏体增碳以提高其稳定性。该钢冷却至室温时会保留一部分未转变的残余奥氏体。当钢板成形时,这些残奥受应变诱发马氏体成核并迅速转变,使钢同时获高强度高塑性。

事实上,后一类的相变塑性钢与 Zackay 等人<sup>[3]</sup>提出的并不相同。人们容易忽略这两类相变塑性的差别。前者属应力协作促变,而后者属应变诱发马氏体相变。前者是应力达临界值后瞬时完成转变,后者的转变是当局部区域积累的应变能达到足以克服母相屈服强度并生成新相核心时实行的,后者的转变是逐步进行的,也就更有利于实际工件的成型。其次,后者并不需中温形变,其变形即工件的冲压成型工序均可安排在室温下进行,这样就使该钢易于实现产业化生产。

众所周知,相变塑性钢兼具高强度及高塑性,当其强度为 600 MPa 时,延伸率可达 30% 以上,而同为先进汽车钢的双相钢达此强度时,延伸率仅为 20% 左右。故在 20 世纪 90 年代相变塑性钢曾被看作是新一代最有应用前景的汽车结构用钢。但在文献<sup>[5]</sup>中,这种钢在先进汽车中的使用率仅是双相钢的 1/20。为了探索这种反常现象的原因并试图解决之,我们进行了如下的工作。

## 1 相变塑性钢的应用性能特点

早期的相变塑性钢中 C, Mn, Si 的质量分数分别为 0.2%, 1.5%, 1.5%。较高的锰含量有利于保持奥氏体的稳定性,而奥氏体的稳定性正是保持相变塑性的最重要因素。高硅量可有效提高碳在渗碳体中的活度系数,抑止冷却过程及过时效中贝氏体转变期间渗碳体的析出、奥氏体中碳含量的降低和随之而引起的稳定性降低。在上述成分条件下,在现代的连续退火生产线上并不难实现相变塑性钢的顺行生产。但该钢中大量的硅易与退火炉气氛中的氧反应,生成二氧化硅附着于钢板表面而使热镀锌难以进行,这是上述相变塑性钢的缺点。另一方面,相变塑性钢的碳当量也较高,焊接性相当差。而可焊性及可镀性是汽车结构件的必要应用性能,正是由于这些原因,造成了相变塑性钢在先进汽车中的应用

远不及强塑性远不如它的双相钢。

为解决可镀性问题, Meyer 等人<sup>[6]</sup>首先研究了以铝代硅制作相变塑性钢并成功在阿赛罗集团、蒂森集团生产。本文作者与文献<sup>[6]</sup>的作者之一 De Cooman 等人<sup>[7]</sup>探讨了以铝代硅的热力学和动力学机制。但该钢中<sup>[6]</sup>高达 1% 以上的铝并不适用于中国碳钢厂的薄板坯连铸生产,过高的铝含量生成的大量氧化铝夹杂于钢中易造成水口堵塞,所以需另辟途径设计和生产可镀锌相变塑性钢。另外,钢的碳当量过高是造成可焊性差的原因,因此在新设计的相变塑性钢中,必须降低锰、硅含量,必要时碳量亦需降低。

## 2 以磷部分替代硅使相变塑性钢具有热镀锌性能

在元素周期表中,铝、硅、磷位于同一周期的 3, 4, 5 主族内,电子结构相近,性质也相近,故用铝或磷替代硅应为合理。由于上节所述原因,本工作认为国内钢厂不宜采用铝而应以磷替代硅。固溶的磷本身具有提高奥氏体稳定性的作用。此外,磷还可提高碳在渗碳体中的活度系数,抑止渗碳体的析出和奥氏体中碳含量的降低,这样就从多方面保持和提高了奥氏体的稳定性。

但磷的晶界偏聚可引发钢的冷脆倾向,这是在研制新钢种时必需加以慎重考虑的。Guttman 和 Mclean 曾提出杂质的平衡偏聚理论以处理当时工程上反应相当严重的结构钢回火脆问题,他们导出了三元系平衡偏聚方程供科研和工业应用<sup>[8]</sup>。因实际工业用钢均为多元系,为能正确处理实际,本文作者之一与合作者将 Guttman 和 Mclean 的方程式推广至五元<sup>[9]</sup>及任意组元系<sup>[10]</sup>。任意组元的偏聚方程可列如下<sup>[10]</sup>：

$$\frac{y_1^g}{y_V^g} = \frac{y_1^B}{y_V^B} \exp \left\{ \left[ \Delta^2 G_1 + \frac{1}{c^g} \sum_{i \neq A} y_i^g \beta_{i1}^g - \frac{1}{c^B} \sum_{i \neq A} y_i^B \beta_{i1}^B - \frac{1}{c^g} \sum_{j \neq 1} y_j^g L_{A; j1}^g + \frac{1}{c^g} \sum_{j \neq 1} y_j^g L_{A; jV}^g + \frac{1}{c^B} \sum_{j \neq 1} y_j^B L_{A; j1}^B - \frac{1}{c^B} \sum_{j \neq 1} y_j^B L_{A; jV}^B \right] / RT \right\}, \quad (1)$$

$$\frac{y_M^g}{y_A^g} = \frac{y_M^B}{y_A^B} \exp \left\{ \left[ \Delta^2 G_M + \frac{1}{a^g} \sum y_i^g \beta_{M1}^g - \frac{1}{a^B} \sum y_i^B \beta_{M1}^B - \frac{1}{a^g} \sum_{i \neq M} y_i^g L_{i; MV}^g + \frac{1}{a^B} \sum_{i \neq M} y_i^B L_{i; MV}^B + \frac{1}{a^g} \sum_{i \neq A} y_i^g L_{A; iV}^g - \frac{1}{a^B} \sum_{i \neq A} y_i^B L_{A; iV}^B \right] / RT \right\}, \quad (2)$$

式中,  $y$  为亚点阵中位置分数,  $g$  为晶界,  $B$  为基体,  $V$  为空洞,  $A$  为基体金属元素,  $J$  和  $I$  为杂质,  $i$  和  $M$  为金属元素,  $c$  和  $a$  分别为晶界和基体的位置分数,  $\Delta^0 G_I$  和  $\Delta^0 G_M$  分别为杂质和金属元素的本征偏聚自由能,  $L_{A,JI}^{B(g)}$  为同一亚点阵中  $J$  与  $I$  的交互作用参数,  $\beta_{MI}^{B(g)}$  为不同亚点阵中元素间的交互作用参数. 从文献[10-11]中取得相应热力学参数, 并初步设定所研制相变塑性钢中  $C, Mn, Si, P$  的质量分数分别为 0.15%, 1.6%, 0.3%, 0.07%.

将上述一并代入式(1)和(2), 可得磷在 400 °C 的晶界平衡偏聚量为 32%. 如确实达到这个数量的偏聚, 其足以导致晶界脆化. 说明该钢不允许进行长时间中温回火或贝氏体淬火.

但在实际生产线上, 该钢在 400 °C 的时效时间为 5 min 左右, 远未达平衡偏聚, 故采用 Mclean 的二元系偏聚动力学方程<sup>[12]</sup>近似估算:

$$\frac{y_i^\phi(t) - y_i^\phi(0)}{y_i^\phi - y_i^\phi(0)} \cong 2 \left( \frac{X_i^\alpha}{y_i^\phi} d \right) \left( \frac{D_i t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

式中,  $y_i^\phi(t)$  为时刻  $t$  元素  $i$  在晶界覆盖率,  $y_i^\phi(0)$  为其初值,  $y_i^\phi$  为平衡值,  $D_i$  为元素  $i$  的体扩散系数,  $d$  为晶界厚度,  $X_i^\alpha$  为  $i$  在基体的摩尔分数. 取  $d = 10^{-7} \text{ cm}$ ,  $t = 300 \text{ s}$ ,  $T = 673 \text{ K}$ ,  $X_p^\alpha = 1.387 \times 10^{-3}$  (质量分数为 0.07%),  $y_p^\phi(0) = 0$ ,  $D_p = 3.53 \times 10^{-18} \text{ [13]}$ . 经 400 °C 等温 300 s 后, 磷的晶界偏聚量为

$$y_p^\phi(300 \text{ s}) \cong 2 \left( \frac{X_p^\alpha}{d} \right) \left( \frac{D_p t}{\pi} \right)^{1/2} = 0.051\%,$$

此值很小, 所以上述成分的钢经短时过时效处理不会引起回火脆.

### 3 碳、锰和硅含量的设计

目前国际上用于评估钢材可焊性的一个参数是国际焊接学会推荐的碳当量, 可列为

$$CE = C + \frac{Mn}{6} + \frac{Si}{24} + \frac{Ni}{40} + \frac{Cr}{5} + \frac{Mo}{5} + \frac{V}{14}, \quad (4)$$

式中, 各元素含量以质量分数表示.

虽然也有人认为该参数仅考虑了化学成分对焊接性能的影响, 未曾计及冷速的作用. 但碳当量仍是目前衡量钢的焊接性能常用的一个参数. 本工作仍参考了碳当量的计算方法来设定碳、锰、硅在相变塑性钢中的质量分数.

从式(4)中可见, 碳是对碳当量影响最大的一个成分. 为了获得好的焊接性能, 碳含量应愈低愈好. 但过低的碳含量会降低奥氏体的稳定性并因此

降低相变诱发塑性的效果. 除此之外, 还需考虑碳量对工艺性能的影响. 本工作用商业化软件 Theomocalc 对该钢在高温下的相图计算所得结果示于图 1.

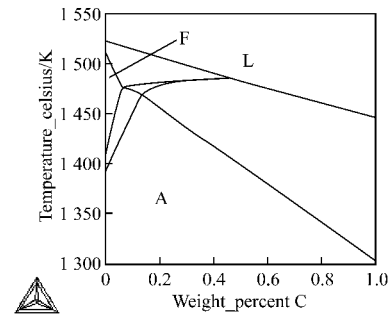


图 1 新研制相变塑性钢高温相图  
Fig. 1 High temperature phase diagram of the newly developed TRIP steel

计算结果显示, 对  $Mn, Si, P$  的质量分数分别为 1.6%, 0.3%, 0.07% 的相变塑性钢, 其包晶点为 0.13%. 众所周知, 当钢的成分位于亚包晶区时, 连铸时因铁素体强度低, 易发生板坯开裂和漏钢事件. 故该钢的碳量宜选为 0.13% ~ 0.15%.

锰是扩大奥氏体相区的元素, 对提高奥氏体稳定性有重要作用. 然而锰在连铸时的强烈偏析又限制了其在低碳低合金结构钢中的应用. 连铸时的偏析会造成枝干的贫锰、碳区及枝干间的富锰、碳区. 这些区间在随后的热轧过程中形成了沿轧向分布的铁素体和珠光体条带即带状组织, 使垂直于轧向的机械性能大为下降. 带状组织一旦形成, 因该缺陷来之于冶炼, 就很难用后续的热处理工艺消除. 故一般的低碳低合金钢中均有限度地添加锰元素. 但上述的一般原则并不适用于相变塑性钢. 本文作者认为, 连铸时形成的带状组织, 经加热至亚临界区退火时, 原珠光体条在极短的时间内即转变为奥氏体, 随保温时间延长依相平衡规则向原铁素体带生长. 当冷却时, 这些奥氏体可能转变为贝氏体或少量马氏体或保留下来成为残余奥氏体. 冷却相变的结果使原珠光体区成为多相区, 这一结果本身就破坏了原带状结构. 所以本工作中设定的锰的质量分数仍较高, 为 1.6%.

硅在阻止渗碳体析出, 使奥氏体保持足够高的含碳量和稳定性方面有重要作用. 本工作中研制相变塑性钢时未全部取代硅, 采用的硅含量满足 2 个要求: (1) 不会形成高的碳当量; (2) 不会对热镀锌

造成困难.

若选定该钢中 C, Mn, Si, P 的质量分数分别为 0.13%, 1.6%, 0.3%, 0.07%, 则由式(4)可算得该钢的碳当量为

$$CE = 0.13 + \frac{1.6}{6} + \frac{0.3}{24} = 0.409,$$

该值远低于硅锰高强度钢可焊性的允许上限 0.6.

碳当量相对应的热影响区硬度为

$$HV_{\max} = (666 \times CE + 40) \pm 40,$$

则  $272 \leq HV_{\max} \leq 352$ .

根据国际焊接学会对硅锰钢的规定,  $HV_{\max} < 350$ . 估算的  $HV_{\max}$  的最高值接近规定值, 而最低值远低于规定值, 故该钢应具有好的焊接性能.

在退火过程中, 钢板的氧化有 2 种类型:

#### (1) 外氧化

合金元素充分扩散至表面, 并与气氛中的氧反应, 生成的氧化物覆盖在表面.

#### (2) 内氧化

氧扩散到了钢板内部, 与合金元素反应, 在表面以下形成亚表面氧化物层.

当形成内氧化时, 钢板表面无氧化物存在, 锌液易于浸润并附着于钢板形成镀层. Grabke 等人<sup>[14]</sup>提出的修正了的 Wanger 选择性氧化方程为

$$\sum_N N_x^0 (nD_x V_{xO_n})^{\frac{1}{2}} \Leftrightarrow \left( \frac{\pi g^*}{2} V N_0^s D_0 \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5)$$

式中,  $N_0^s$  为表面溶解氧的摩尔分数,  $V$  为合金的摩尔体积,  $V_{xO_n}$  为氧化物的摩尔体积,  $g^*$  是堵塞氧往里扩散所有通道的氧化物的临界体积分数,  $D$  为氧或合金元素的体扩散系数.

在式(5)中代入各热力学参数后可算出方程两边的值, 若左边大于右边说明钢板内部氧势大, 氧化物形成于表面; 当右边大于左边时, 说明形成内氧化, 在亚表面氧化物层.

对所研制的相变塑性钢, 在气氛为 5%  $H_2$ , 露点为 10 °C, 退火温度为 760 °C 时, 经计算预测, 式(5)左边合金元素对氧势所起作用为  $2.1608 \times 10^{-7}$ , 而右边为  $9.7671 \times 10^{-7}$ , 故所形成应为内氧化.

当气氛为 5%  $H_2$ , 露点为 10 °C, 退火温度为 800 °C 时, 经计算预测, 式(5)左边合金元素对氧势所起作用为  $3.502 \times 10^{-7}$ , 而右边为  $14.07 \times 10^{-7}$ , 所形成亦为内氧化.

故在上述条件下, 退火温度为 760 ~ 800 °C 时, 计算结果均显示为内氧化, 热镀锌质量应不成问题.

## 4 焊接试验和热镀锌试验

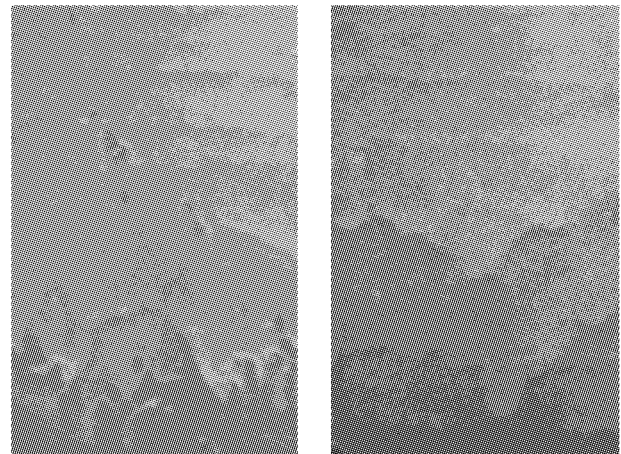
按国标对相变塑性钢进行综合机械性能试验、冷裂纹试验(Y型坡口对接裂纹试验和十字形接头试验), 焊后试样进行了静态拉伸试验和冲击试验, 试验发现:

(1) 试验钢具有较高的强度和良好的韧性. 焊接后抗拉强度在 600 MPa 左右, 全部断裂于焊缝处, 断口为韧性的. 焊接冲击试样的平均冲击韧性值均达到 40 J/cm<sup>2</sup> 以上.

(2) Y型坡口对接裂纹试验(小铁研式)和十字形接头焊接试验, 在试验钢的焊缝表面和断面无裂纹产生, 试验焊缝和热影响区无冷裂和低温裂纹.

(3) 试验钢可焊性良好, 可在常温下不经预热进行焊接.

在比利时肯特大学进行的热镀锌试验结果示于图 2 中, 在 0.5% Al 的锌液条件下, 钢板表面都被致密的镀层覆盖, 没有未镀覆区域.



(a) 760 °C 等温

(b) 800 °C 等温

图 2 不同温度退火后的 TRIP 钢热镀锌形貌

Fig. 2 Morphology of the galvanized TRIP steel which have been annealed at different temperatures

上述的相变塑性钢已在国内大型钢铁集团的冷轧厂顺行生产.

## 5 结论

在成熟的热力学和动力学计算辅助下, 研制的相变塑性钢有好的焊接性能和热镀锌性能: 焊后的强塑性、冲击韧性和冷裂纹试验均达到设计要求, 且可在常温下不经预热进行焊接; 在控制气氛和 0.5% Al 的锌液条件下, 热镀锌后的钢板表观质量良

好.新研制的相变塑性钢有很好的应用性能,可以更广泛地应用在汽车工业中.

致谢 本文受鞍钢集团公司和宝钢股份有限公司资助,谨此致谢.

#### 参考文献:

- [1] SAUVEUR A. What is steel? —another answer [J]. Iron Age, 1924, 113:581.
- [2] ANKARA O A, WEST D R F. Physical properties of martensite and bainite [M]. U K: Iron and Steel Institute, 1965:183.
- [3] ZACKAY V F, PARKER E R, FASHR D, et al. The enhancement of ductility in high-strength steels [J]. Trans Am Soc Mater, 1967, 60:252.
- [4] TAKECHI H. The progress of steel products for automotive application in Japan [C]// Proceedings of the International Conference on Advanced Automobile Materials. Beijing: [s.n.], 1997:1-9.
- [5] BLECK W. Using the TRIP effect — the dawn of a promising group of cold formable steels [C]// Proceedings of International Conference on TRIP-Added High Strength Ferrous Alloys Ghent. Belgium: [s.n.], 2002:13-23.
- [6] MEYER M D, VANDERSCHUERE D, DE COOMAN B C. The influence of the substitution of Si by Al on the properties of cold rolled C-Mn-Si TRIP steels [J]. ISIJ International, 1999, 39(8):813.
- [7] LI L, DE COOMAN B C, WOLLANTS P, et al. Effect of aluminum and silicon on transformation induced plasticity of the TRIP steel [J]. Journal of Materials Science and Technology, 2004, 20(2):135-138.
- [8] GUTTMANN M, MCLEAN D. Grain boundary segregation in multi-component systems [M]// Interfacial Segregation. Metals Park, Ohio: ASM, 1979:261-348.
- [9] LI L, DELAEY L, WOLLANTS P, et al. Thermodynamic analysis of the segregation of multi-component steels [J]. Journal Chimistry Physics, 1993, 90:305-312.
- [10] LI L, DELAEY L, WOLLANTS P, et al. Thermodynamic calculation of segregation in multi-component steels [J]. Journal of Materials Science and Technology, 1996, 12(3):238-240.
- [11] GUTTMANN M, DUMOULIN P, WAYMAN M. The thermodynamics of interactive co-segregation of phosphorus and alloying elements in iron and temper-brittle steels [J]. Metallurgy Transactions, 1982, 13A: 1693-1711.
- [12] MCLEAN D. Grain boundaries in metals [M]. Oxford: Clarendon Press, 1957.
- [13] SUNDMAN B, JANSSON B, ANDERSSON J. The thermo-calc databank system [J]. CALPHAD, 1985, 9 (2):153-190.
- [14] GRABKE H J, LEROY V, VIEFHAUS H. Segregation on the surface of steels in heat treatment and oxidation [J]. ISIJ International, 1995, 35(2):95-113.

(编辑:刘志强)