

Cu对轻质钢强韧性的影响

王程昊,任喜强,齐艳飞,李运刚

(华北理工大学冶金与能源学院,河北 唐山 063210)

摘要:当下绿色低碳理念已成为主流,早已渗透社会的方方面面。汽车用钢铁行业发展至今,追求轻量化是大趋势,在满足安全的条件下可节约能耗并减少温室气体的排放。轻质钢凭借高强度、高伸长率和低密度,在汽车工业中受到了广泛地关注,成为潜力较大的新一代汽车用钢。铜作为一种增强轻质钢强度和韧性的合金元素,受到研究者的广泛关注。结合轻质钢的强韧化机理,论述了铜对轻质钢强韧性的影响,并且对未来含铜轻质钢的研究方向做出了展望。

关键词:轻量化;强韧性;轻质钢;铜

中图分类号: TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)06-1140-06

引文格式:王程昊,任喜强,齐艳飞,等. Cu对轻质钢强韧性的影响[J]. 材料研究与应用,2023,17(6):1140-1145.

WANG Chenghao, REN Xiqiang, QI Yanfei, et al. Effect of Cu on the Strength and Toughness of Lightweight Steel[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(6): 1140-1145.

0 引言

随着社会的发展,节能低碳理念已经深入人心,而汽车在给人们生活带来便利的同时,对大气的污染和能源消耗问题却日益凸显,给人们的生活带来不利的影响。在节能低碳绿色环保的发展趋势下,降低汽车的排量已成为研究者们广泛关注的问题,有研究^[1]表明,汽车重量降低与降低油耗呈线性关系,汽车重量减少十分之一,油耗就能减少8%左右。而汽车的70%都是钢铁材料,因此制造时大多以低重量高性能为目标,以降低能耗及减少温室气体排放。为了在确保各项安全性能达标的前提条件,达到节能减排的目的,对车身钢板的改良减重就成为了当前的主要研究方向。目前,对汽车用钢的减重主要通过两种途径。第一,可以改用轻质的原材料合金(如镁合金、铝合金等),这些合金虽然有良好的减重能力,但是在成型、加工、焊接等方面的限制,导致成本高、生产效率不足的问题,以至于在汽车行业中不能够大量广泛的应用;第二,使用高强度韧性的钢铁来替换原有的材料,在不降低性能的同时,减少钢材的用量,来达到降低重量的目的。有数据^[2-4]显示,当钢板的厚度减少0.05、0.10、0.15 mm时,车重分别会降低6%、12%和18%,然而薄钢板

的抗压性能、刚度和抗凹陷性受到钢材强度的限制,使板材的厚度不能太低。许多学者不断的研究各种加工条件和合金元素的钢,希望能够以更薄的钢板来满足汽车安全性能的需求。近些年,部分研究者

在轻质钢中添加合金元素铜时,可以达到不错的效果。自从上世纪60年代,铜在钢中的析出和沉淀被发现之后,就一直备受钢铁界的关注。铜是一种导电和导热能力都很不错的金属,具有非常好的耐腐蚀性和抗菌性,特别是在大气和淡水中有很好的体现。而作为一种面心立方的晶体,铜的塑性也是很好的,易于加工成型。通过不断地研究,国内外的学者先后开发了耐候钢、抗菌不锈钢等优良的铜合金化钢^[5],研究了铜对钢的抗菌性、强度、韧性、焊接性等性能的影响。例如:美国市场规模化出售的含铜耐候钢,自1916年开始试验到1993年申请专利,就是利用了铜元素在钢中的耐腐蚀性^[6],之后1996年又在此基础上,利用铜的抗菌性能,研制出效果显著的抗菌不锈钢;国内的科学家在改良抗菌不锈钢的研究过程中,解决了加工问题,使得抗菌不锈钢在保持抗菌性能不变的条件下,有了良好的加工性^[7-8]。

铜作为合金元素加入钢铁中时,能有效地增强

收稿日期:2023-02-02

基金项目:唐山市科技创新团队培养计划项目(21130207D);河北省自然科学基金资助项目(E2021209099);河北省博士在读研究生创新能力培养项目(CXZZBS2022109)

作者简介:王程昊,硕士研究生,研究方向为冶金物理化学, E-mail:hyujik2100@163.com。

合金钢的力学性能。最近几年随着轻质钢研究的深入,研究者们对轻质钢中加入铜合金的探究也开始增多,逐渐清楚了铜元素对钢强韧性的影响。本文总结了轻质钢中加入铜元素的研究进展,并从钢的细晶、固溶、析出相等几个强化机制阐述了铜对钢强韧性的影响,最后对铜在钢铁行业中的应用和研究方向做出展望,为后续研究提供参考。

1 含铜轻质钢

轻质钢的产生与汽车用钢的发展历程息息相关,为了满足汽车安全舒适、节能环保的要求,汽车用钢经历几代的发展历程。第一代,主要是传统双相钢、复相钢等为代表;第二代,是在高强钢中添加较多的Ni、Mn等合金元素,稳定扩大奥氏体相区;第三代,高强汽车用钢主要是介于第一和第二代之间,减少合金使用,减低成本的同时满足汽车用钢的要求,并强于第一代汽车用钢的强度和韧性^[9]。

所谓低密度钢(low density steel)是向钢中加入Al、C、Si等轻量化元素而使合金密度降低,也称为轻质合金钢(light weight alloy)。轻质钢最初是在

20世纪50—60年代开发出来的,由于Mn和Al对钢的力学性能和抗氧化性有重要影响,同时用Mn和Al代替昂贵的Cr-Ni,这不仅降低了成本也减小了密度,因此作为Fe-Cr-Ni-C不锈钢潜在的廉价替代品。80—90年代,为了寻求成本更低的Cr、Ni不锈钢替代品,各国大量研究Fe-Al基材料^[10-14],直到2000年德国G. Frommeyer等^[15-18]系统研究了Fe-Mn-Al-C系低密度钢的微观组织及力学性能,表明这种钢的性能足够用于汽车制造,在汽车工业中收到了广泛关注,成为潜力较大的新一代汽车用钢。

轻质合金钢因合金元素组成和加工工艺的不同而呈现出不同的组织形态,除了奥氏体、铁素体基相外,还有一些碳化物析出相。其中,铜的添加可以产生大量富铜颗粒,富Cu颗粒在钢中的析出可以促进k-碳化物的析出,经过合理的热处理工艺处理可以在晶粒中共析出细小的富Cu颗粒和细小的k-碳化物颗粒,从而提高了轻钢的综合性能。表1为几种轻质钢的强度^[19]。总体来说,轻质钢的强韧性不止由基体决定,还和其他析出物有关,二者相互作用共同影响钢的性能。

表1 几种含铜轻质钢的强度参数
Table 1 Strength parameters of several copper-containing lightweight steels

成分	时效时间/h	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%
Fe-28Mn-9Al-0.8C	6	690±24	927±48	27±2
	20	766±35	987±21	23±5
Fe-28Mn-9Al-0.8C-3Cu	6	695±5	945±19	39±5
	20	751±6	985±3	26±2
Fe-28Mn-9Al-0.8C-5Cu	6	766±4	960±18	26±2
	20	808±5	1008±12	23±3

2 铜在轻质钢中的固溶与细晶强化

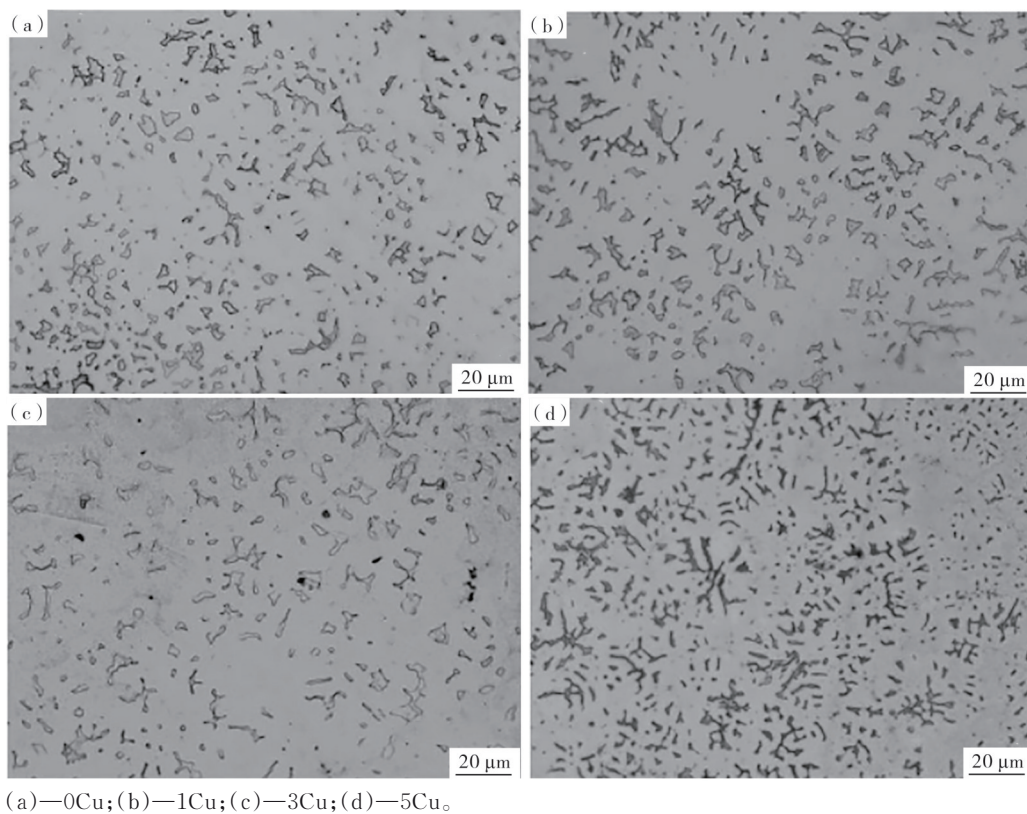
固溶强化是轻质钢的重要强化手段,轻质钢由复杂元素组成,其中细小的基体元素C原子能够进入 γ -Fe中而形成大量的间隙固溶体,间隙固溶体使晶格发生畸变,以此强化轻质钢的硬度。但铜和铁的原子半径相近,不能形成间隙固溶体,当铁加热变成面心立方的铁素体时能跟铜原子发生置换而形成置换固溶体,并且不生成碳化物,由于置换后的铜原子与原本的铁原子体积不相同,使得晶格产生了畸变,轻质钢的硬度和强度得到提升^[20]。同时,铜与 γ -Fe在钢中形成的置换固溶体延迟了再结晶发生,导致A4(奥氏体转变为高温铁素体的开始线)线的温度上升、A3(铁素体转变为奥氏体的终了线)线的温度下降,扩大了奥氏体相区细化了晶粒,能够有效优化轻质钢的塑性。S. Hyejin^[21]在研究中

锰双相轻质钢时发现,在一定的退火温度下,作为奥氏体稳定剂的铜原子不仅提高了奥氏体的体积分数,而且由于溶质阻力效应延迟了再结晶。此外,铜的加入促进了富铜B2相颗粒和铜偏析界面层的形成,但由于铜在铁中的溶解度极低,850℃时仅有2.1%,并且随着温度的降低溶解度也会快速,当含量超过溶解度便会有沉淀析出而形成沉淀强化。

细晶强化在轻质钢强化中起着重要作用,其既能够增强金属的韧性,又能提高强度。合金钢大多为多晶体结构,内部排列分布着大量晶界,当晶界处原子原本正常的排列顺序被扰乱时,偏聚形成团簇,其他夹杂物或者第二相的析出就会在晶界处产生较多的缺陷,产生一定的晶界能,在室温条件下晶格的缺陷能够阻碍金属的塑性变形。在滑移系中,临界分切应力是个很重要的属性值,只有滑移系中受到

的分切应力达到这个数值时滑移才能进行,而位错通常不能穿过晶界滑移到相邻的晶粒中,有的可能没有达到晶界处就会停止,于是在晶界位置容易产生位错的平面塞积群,只有当塞积群形成一定的数量,并且在这个位置有足够的应力,当与外界的应力相叠加达到分切应力的临界值时才能使位错穿过晶界,传递到相邻的晶粒中去^[22]。另外,晶粒和晶粒存在的位向差使得晶粒在滑移的过程中是多向的,相邻的晶粒需要协调变形,多滑移导致位错的交割,使得合金的强度大幅度的提高。R. Rana^[23]在利用铜沉淀方法制备高强度钢,在计算了铜含量不同的条件下铁素体的大小之后,得出铜的增加可以使铁素体晶粒尺寸减小,晶粒得到细化,材料的强度和韧性得到提高。郑爱琴^[24]在研究中发现(见图1):低合金耐磨钢在不添加铜的情况下,其中马氏体大多

是宽度较大的晶粒约1—2 μm ,而在添加铜元素后晶粒会变得更密集细小,晶粒宽度小于200 nm;比较添加铜合金元素前后低合金钢的屈服强度和抗拉强度后发现,屈服强度为1 294 MPa比添加之前会增强70 MPa,而抗拉强度1 524 MPa会比未添加之前增强33 MPa,这其中固溶强化及细晶强化起到了重要作用。轻质钢为多晶体合金,其内部晶粒复杂,在添加一定量铜元素后晶粒尺寸会减小细化、晶界的数量增加,扰乱了原本晶界位置的原子排列,使位错的运动难以发生而不易产生形变,钢的强度明显增大。S. Hyejin^[25]在研究中锰双相轻质钢时发现,在一定的退火温度下,作为奥氏体稳定剂的铜不仅提高了奥氏体体积分数,而且由于溶质阻力效应而延迟了再结晶。细化奥氏体晶粒,从而提高了轻质钢的强度和硬度,并且伸长率并未大幅变下降。



(a)—0Cu;(b)—1Cu;(c)—3Cu;(d)—5Cu。

图1 Fe-28Mn-9Al-0.8C-xCu亚快速凝固薄板金相组织

Figure 1 Metallographic structures of Fe-28Mn-9Al-0.8C-xCu near rapid solidification sheet

3 铜在轻质钢中的析出强化

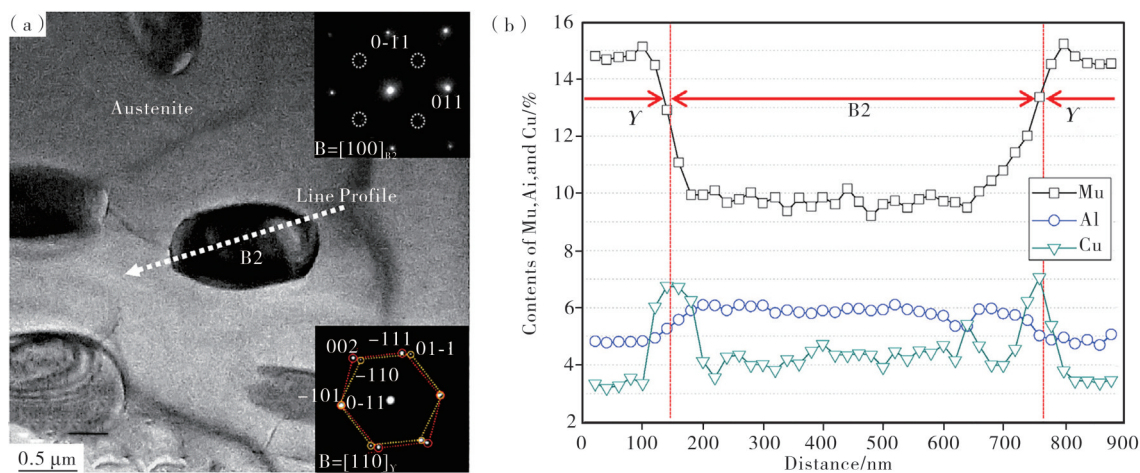
铜在铁中的溶解度极低,在合金钢中的铜元素超过一定含量后便会以沉淀(ϵ -Cu相)的形式析出,该相会造成沉淀强化,增强合金钢的力学性能。位错在运动时,由于受到析出相的阻碍,只能以切过或者绕过的形式通过析出相,位错与析出相的相互作用增强了钢的强度。另外,奥氏体和双相轻质钢C

和Al元素含量很高,会有大量的纳米级均匀分布的k-碳化物析出,在合金的变形过程中其会对位错的运动产生较大的影响,使轻质钢的强度增强。而Cu元素的加入,对k-碳化物的析出可以起到促进析出的作用,可有效地提高轻质钢的强度。

时效强化是轻质钢最为重要的强化手段,不仅可以细化晶粒使组织均匀,还可以促进析出物的析

出。纳米级的富铜析出相,由于无法在光学显微镜下直接检测,在经过时效处理后,晶体边界处累积的能量为析出相的长大创造了条件,首先析出相会在晶界处形核长大,随着时效的进行会慢慢的扩散到晶粒内部。安治国等^[26]在研究高纯低碳钢(添加质量分数为1.18%左右的铜)时,对该材料进行850℃时效处理并发现:大概在时效1 000 s左右会得到最好的强化效果,而随着时效的继续进行富铜析出物先在铁素体晶界处产生,随着时效时间的继续延长,晶粒内部也开始出现富铜析出相,使得高纯低碳钢得到强化;但在过时效阶段,随着析出物不断地长大粗化,高纯低碳钢强度又有下降趋势。李恒武等^[27]在研究奥氏体钢过程中发现,铜元素添加量为

2.8%左右时,在奥氏体晶界处发现富铜相的析出,随着时效的延长富铜相不断增大,并且慢慢在晶体内部析出,形貌也由起初的晶粒状长大成棒状。S. Hyejin等^[28-29]在研究铁素体钢时也发现,富铜颗粒首先在铁素体边界处析出,其分散而细小并具有bcc结构,其中Fe和Cu含量均为50%,而随着时效时间延析出相转变为粗纯铜相,变成fcc结构且尺寸逐渐增大。铜不仅自身能形成沉淀直接强化钢的力学性能,还能通过影响钢中的其他析出物的析出而影响钢的强度,比如与k-碳化物的相互作用,或者是抑制其中 β -Mn类不利于强韧性颗粒的析出。图2为富Cu析出物B2颗粒的TEM图及能谱图^[21]。



(a)富Cu析出物B2颗粒TEM图;(b)析出物能谱图。

(a)—TEM image of Cu-rich precipitates with B2 particles;(b)—energy spectrum of precipitates.

图2 富Cu析出物B2颗粒的TEM图及能谱图^[21]

Figure 2 TEM image and of energy spectrum Cu-rich precipitates with B2 particles

k-碳化物晶体结构中,通常是 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{AlC}_x$,其中Al在8个 $1/8$ 角位,Fe和Mn在面心的位置,C原子在体心的间隙位,由于C原子析出相比较细小,目前尚未测明具体含量,常用 Fe_3AlC_x 来表示。J. B. Seol^[30]等通过TEM和原子探针探究了Fe-3Mn-5.5Al-0.3C合金中k相形成的过程,揭示了k相成分随着部分合金元素变换而变化的规律,即在不同的合金元素和不同的温度条件下k-碳化物存在晶内k'-碳化物和晶间k"-碳化物2种不同的形态,晶内k'-碳化物是亚稳态结构,而k"-碳化物会随着时效延长而在晶界处析出粗大的晶粒。500—700℃时效时,k相会在奥氏体相中析出细小均匀的颗粒,弥散分布在奥氏体内,显著提高钢的屈服强度增强钢的硬度;而700—800℃时效时,晶界处的k"碳化物会长成粗大的晶粒,随着温度的升高,k-碳化物的析出数量也会增加;k"-碳化物和 β -Mn都是一些不利用轻质钢韧性的颗粒,在进行热处理的过程

中要控制加热的温度和加热时间,来使k"-碳化物和 β -Mn能尽可能少量的析出,尽量减少对强韧性的不良影响。杨磊^[7]在研究Fe-28Mn-9Al-0.8C奥氏体基轻质钢发现:经600℃×3 h热处理后,会有晶间k"-碳化物析出,导致钢的塑性比500℃处理时有所下降;在轻质钢中添加3% Cu元素时会出现大量的富Cu颗粒,从而抑制了晶间k"-碳化物的析出,其屈服强度和塑性要明显高于不含铜的薄板,并且富Cu颗粒有助于促进晶内k'-碳化物的析出,可有效提高钢的屈服强度和抗拉强度,并且保持良好的塑性。

4 结语

结合轻质钢的强化机制与铜的相关作用,综合上述的探究。因此,可以发现铜对轻质钢强韧性的强化主要体现在3个方面:(1)在轻质钢中加入Cu作为奥氏体稳定剂,增加了钢中奥氏体的体积分数,扩大了奥氏体相区,可以提高抗疲劳性能,Cu作为

奥氏体稳定的合金元素,能通过控制奥氏体的层错能和稳定性来改善钢的拉伸性能;(2)加铜之后,轻质钢中析出的富铜颗粒可以提高耐腐蚀性能,而由于溶质阻力效应可以延迟再结晶,通过控制热处理条件可以做到细化晶粒,改善轻质钢屈服强度的效果;(3)富铜颗粒的析出可以促进 κ -碳化物的析出,而纳米级富铜颗粒和 κ -碳化物的共同沉淀作用,能有效的增强轻质钢的屈服强度,改善力学性能。

目前,含铜轻质钢在冶炼加工过程中,仍然存在着工艺问题,制约着工业生产。铜的热脆性会让含铜轻质钢在轧制时,边缘容易产生断裂现象。加工时的加热温度和加热时间的不同会有很大的差别,加工工艺条件的探究还在继续,期望来其达到既能节约生产成本,又不浪费铜资源的目的。同时,含铜轻质钢的强度和韧性也还有很大的增强的空间,在未来富铜颗粒与 κ -硬质合金颗粒的共沉淀关系(沉淀顺序、相互依赖、相互作用等)及共沉淀机理是主要的研究方向,对加速轻量化汽车行业的发展,在绿色环保的道路上继续前进具有重要意义。

参考文献:

- [1] 唐荻,米振莉,陈雨来.国外新型汽车用钢的技术要求及研究开发现状[J].钢铁,2005,40(6):1.
- [2] 康永琳.汽车轻量化先进高强钢与节能减排[J].钢铁,2008,3(6):1-5.
- [3] 朱文英.汽车轻量化与高强度钢板的发展进展[J].上海金属,2003(4):11-15.
- [4] 李炳新,伍卫凯,张道达,等.汽车车架用高强钢板最小弯曲半径及冲压回弹规律研究[J].材料研究与应用,2022,16(2):282-285.
- [5] 邱庆忠,张中秋,宋景颜.抗菌不锈钢的研究与发展现状[J].材料研究与应用,2011,4(5):239-242.
- [6] 冶金工业部信息标准研究院标准研究部.钢板及钢带标准汇编[S].北京:中国标准出版社,1998:146-149.
- [7] 何汉平.耐候钢实物质量调研[J].武钢技术,1992(3):33-38.
- [8] HOWELL R A, VAN AKEN D C. A literature review of age hardening Fe-Mn-Al-C alloys [J]. Iron and Steel Technology, 2009, 6(4):193-212.
- [9] 杨浩坤,黎伟华.三种汽车用轻量化材料的研究进展[J].材料研究与应用,2022,16(3):471-484.
- [10] KIM H, SUH D W, KIM N J. Fe-Al-Mn-C lightweight structural alloys: A review on the microstructures and mechanical properties[J]. Science & Technology of Advanced Materials, 2013,14:1-11.
- [11] WOO S D, KIM N J. Viewpoint set 53: Low density steels[J]. Scripta Mater,2013, 68:337-442.
- [12] RANA R. Special topic: Low density steels[J], JOM, 2014, 66:1730-1876.
- [13] BAUSCH M, FROMMEYER G, HOFMANN H, et al. Ultrahigh-strength and ductile Fe-Mn-Al-C light-weight steels [C]. Harviala: RFCS Technical Group TGS7 Meeting,2008.
- [14] FROMMEYER G, BRÜX U. Microstructures and mechanical properties of high-strength Fe-Mn-Al-C light-weight triplex steels [J]. Steel Research International,2006, 77:627-33.
- [15] KALASHNIKOV I S, ACSELRAD O, PEREIRA L C. Chemical composition optimization for austenitic steels of the Fe-Mn-Al-C system [J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2000, 9: 597-602.
- [16] SUTOU Y, KAMIYA N, UMINO R, et al. High-strength Fe-20Mn-Al-C based alloys with low density [J]. Isij International,2010, 50:893-899.
- [17] RAABE D, SPRINGER H, GUTIERREZ-URRUTIA I, et al. Alloy design, combinatorial synthesis, and microstructure-property relations for low-density Fe-Mn-Al-C austenitic steels [J]. JOM, 2014, 66:1845-55.
- [18] KIM Y G, PARK Y S, HAN J K. Low temperature mechanical behaviour of microalloyed and controlled-rolled Fe-Mn-Al-C-X alloys [J]. Metallurgical Transactions A,1985, 16A:1689-1693.
- [19] 杨磊.Cu元素对Fe-28Mn-9Al-0.8C奥氏体基轻质钢组织和性能的影响[D].上海:上海大学,2020.
- [20] 张中武.高强度低合金钢(HSLA)的研究进展[J].中国材料进展,2016, 35(2):141-150.
- [21] SONG H, YOO J, KIM S, et al. Novel ultra-high-strength Cu-containing medium-Mn duplex lightweight steels[J]. Acta Materialia, 2017,135:215-225.
- [22] 卢春宁.含铜HSLA钢的热处理及强化机理概述[J].冶金信息导刊,2020, 57(1):21-23.
- [23] SINGH SB, RANA R, BLECK W. Development of high strength interstitial free steel by copper precipitation hardening[J]. Materials Letters,2007, 61(14/15):2919-2922.
- [24] 郑爱琴,宋新莉.铜对控扎控冷低合金耐磨钢组织及强韧性的影响[J].钢铁研究学报,2018,9(9):747-753.
- [25] 安治国,刘总昌,王海燕.含Cu高纯低碳钢时效过程中微观组织的观察[J].兵器材料科学与工程,2006, 29(2):35-38.
- [26] 李恒武,张体宝,张体勇.含Cu奥氏体抗菌不锈钢中 ϵ -Cu相的观察和分析[J].金属学报,2008, 44(1):39-44.
- [27] THOMPSON S W, KRAUSS G, TSENG C C. A new model of interphase precipitation in copper-

- containing steels. [J] Mater Sci Lett, 1998, 17 (24) : 2075.
- [28] 杨柯,陈四红,董加胜,等.铁素体抗菌不锈钢的抗菌特性[J].金属功能材料,2005,12(6):6-9.
- [29] 吕曼棋,陈四红,董加胜,等.含Cu铁素体抗菌不锈钢的抗菌性能[J].材料研究学报,2005,(12): 581-588.
- [30] SEOL J B, RAABE D, CHOI P, et al. Direct evidence for the formation of ordered carbides in a ferrite-based low-density Fe-Mn-Al-C alloy studied by transmission electron microscopy and atom probe tomography [J]. Scripta Materialia, 2013, 68(6): 348.

Effect of Cu on the Strength and Toughness of Lightweight Steel

WANG Chenghao, REN Xiqiang, QI Yanfei, LI Yungang

(North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, China)

Abstract: At present, green and lowcarbon concepts have become mainstream and have permeated every aspects of society for a long time. Since the development of the automobile steel industry, the pursuit of lightweight is a major trend in order to meet the safety conditions, can save energy consumption and reduce greenhouse gas emissions. Lightweight steel with its high strength, high-elongation, and low density, has received depread attention in the automobile industry and has become a new generation of automobile steel with a huge potential. Copper, as an alloying element to enhance the strength and toughness of light steel, has attracted much attention from researchers. Combined with the strengthening and toughening mechanism of light steel, this paper discusses the influence of copper on the strength and toughness of light steel and gives a prospect of the future research direction of copper-containing light steel.

Keywords: lightweight; strengthening and toughness; lightweight steel; copper

(学术编辑:黎小辉)