

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0211-06

高性能铜沉淀硬化船体钢^①

杨才福, 苏 航, 李 丽, 柴 峰, 张永权
(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘 要: 通过大幅度降低钢中碳含量, 利用铜的时效析出强化作用以及铌的微合金化作用, 在碳含量小于 0.06% (质量分数) 时, 获得了屈服强度高于 600 MPa、-40℃ 时冲击功超过 250 J、可实现 0℃ 不预热焊接的高性能新型船体结构钢。实验表明: 在钢体中加入 1% (质量分数) 的铜可使其屈服强度增大 270~350 MPa。该钢的应用可望大幅降低大型船体的建造成本, 代表了新一代船体钢的发展方向。

关键词: 船体钢; 铜; 时效硬化; 焊接性

High performance copper precipitation-hardened ship hull steel

YANG Cai-fu, SU Hang, LI Li, CHAI Feng, ZHANG Yong-quan
(General Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China)

Abstract: By decreasing carbon content, adding copper and microalloying with Nb, a new generation ship hull steel with high strength, excellent low-temperature toughness and good weldability was obtained. Age hardening is the most distinct character of the steel. Adding 1% copper into the steel can improve the yield strength by 270~350 MPa due to the precipitation of fine dispersed ϵ -Cu particles in the matrix. Based on the research results, a new ship hull steel with yield strength of 600 MPa and excellent low-temperature toughness was developed.

Key words: ship hull steel; copper; age-hardening; weldability

传统的高强度船体用钢是在低碳低合金钢的基础上, 通过采用调质热处理工艺获得低碳回火马氏体组织, 使其达到高强度和高韧性能。为了确保较厚规格钢板具有足够的淬透性, 钢中通常需要添加较高含量的 Ni、Cr、Mo 等合金元素。钢的强度级别要求越高, 添加的合金元素含量也相应增加。因此, 随着强度的提高, 船体钢的碳当量大幅增加, 这使得钢的焊接变得十分困难。如何兼顾高强度舰船用钢的强度和焊接性, 已成为船体结构钢设计的一个关键因素。

铜时效钢与传统的调质高强度钢不一样, 其碳含量和合金元素的含量均较低, 同时由于添加了较高含量的铜, 时效过程中 ϵ -Cu 的沉淀析出强化弥补了降碳带来的强度损失, 同时, 低碳含量使得在焊接冷却过程中不容易得到马氏体组织。美国的 ASTM A710、HSLA80/100 均属于此类钢种^[1~7],

这些类型的钢种由于具有超低碳以及高的屈服强度等特点, 与传统的高碳调质船体钢相比, 这种铜时效钢表现出了良好的可焊性(见图 1)。

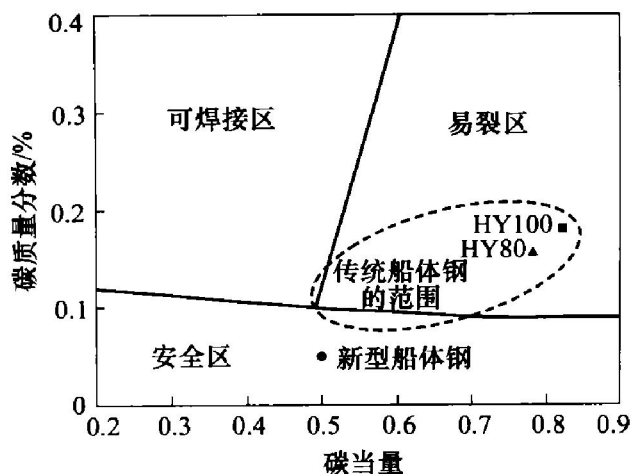


图 1 船体钢的 HAZ 裂纹敏感性与碳含量和碳当量的关系

$$\text{碳当量: } C_{eq} = w(C) + 1/6w(Mn) + 1/5(w(Cr) + w(Mo) + w(V)) + 1/15(w(Ni) + w(Cu))$$

① 基金项目: 国家“八六三”计划资助项目(2002AA305403)

作者简介: 杨才福(1965-), 男, 教授级高工。

通讯作者: 苏 航, 电话: 13501154945; 010-62182865-7; E-mail: hangsu@vip.sina.com

为了满足我国船舶工业快速发展的需要, 本文作者在成功开发高强度船体用钢的基础上, 根据国内外船体用钢的发展趋势, 研制了一种新型的高强度高韧性船体结构用钢。该钢屈服强度可达到 600 MPa 以上, $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温冲击功超过 250 J。实验中采用超低碳含量的合金, 其碳当量显著降低, 仅与 390 MPa 级船体结构钢的碳当量相当, 因此该钢的焊接性能明显改善, 实现了 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焊接不需要预热的目标。

1 试验钢的成分设计

为了保证优良的焊接性和良好的低温韧性, 钢中碳含量小于 0.06%, Cu 是该钢中最主要的强化元素。在奥氏体化温度下, 约 1% 的 Cu 能够完全固溶; 在水淬冷却过程中 Cu 保留在过饱和的固溶体中, 通过时效处理析出细小弥散的 $\epsilon\text{-Cu}$ 颗粒, 产生强烈沉淀强化, 弥补了降碳引起的强度损失。Nb 是该钢中的第 2 个强化元素, 起细化晶粒和沉淀强化的作用。为了防止含 Cu 钢的热脆性, 钢中添加不低于 1/2 铜含量的 Ni。Ni 在钢中具有提高铁素体基体强度与韧性的作用, 同时 Ni、Cu 的存在还可提高钢的耐大气腐蚀性能。少量的 Cr、Mo 可以提高钢的耐蚀性, 并改变 Cu 的时效行为, 避免 Cu 的自时效过程。

表 1 列出了 3[#] 炉对比试验钢和 1[#] 炉工业试制钢的化学成分。1[#] 钢中不含 Cu, 3[#]、5[#] 钢中添加了约 1% 的 Cu。研究了各种热处理状态下 Cu 对钢的强韧性的影响, 确定了最佳的时效处理工艺, 并进行了工业试制, 0[#] 钢为工业试制钢的成分。

2 结果与讨论

2.1 Cu 对强度的影响

Cu 含量对 3[#] 试验钢强度的影响如图 2 所示。各种状态下无铜钢的屈服强度在 350~420 MPa 范围, 抗拉强度在 450~540 MPa 范围。当钢中添加 1% 以上的 Cu 后, 屈服强度和抗拉强度显著提高。经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效处理, 热轧态含 Cu 钢的屈服强度提高 200~250 MPa, 抗拉强度提高 165~235 MPa; 正火态含 Cu 钢的屈服强度提高 150~225 MPa, 抗拉强度提高 175~250 MPa; 而淬火态含 Cu 钢的屈服强度提高 270~350 MPa, 抗拉强度提高 200~260 MPa。

2.2 时效硬化规律

图 3 示出了 3[#] 含 Cu 钢样品的硬度随时效温度的变化曲线。由图 3 可见, 在 $500\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间时效处理时, 钢的硬度出现峰值, 表明此时 Cu 的时效析出强化作用达到最大值。在此之前, 钢处于欠时效状态, 因此, 随时效温度的升高, 钢的硬度逐渐增加。超过时效峰值温度后, 钢处于过时效状态, 随时效温度提高, 钢的硬度下降。

时效温度对试验钢的强度的影响如图 4 所示。由图 4 可以看出: 3[#] 含 Cu 钢的强度随时效温度的变化也出现一个峰值; 而 1[#] 无 Cu 钢则不存在时效峰, 强度也较低。淬火的含 Cu 钢经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时效后, 强度提高约 70~150 MPa; 随时效温度升高, 由于 Cu 的过时效作用, 钢的强度下降。很显然, Cu 的时效是影响含 Cu 钢强度的主要因素。

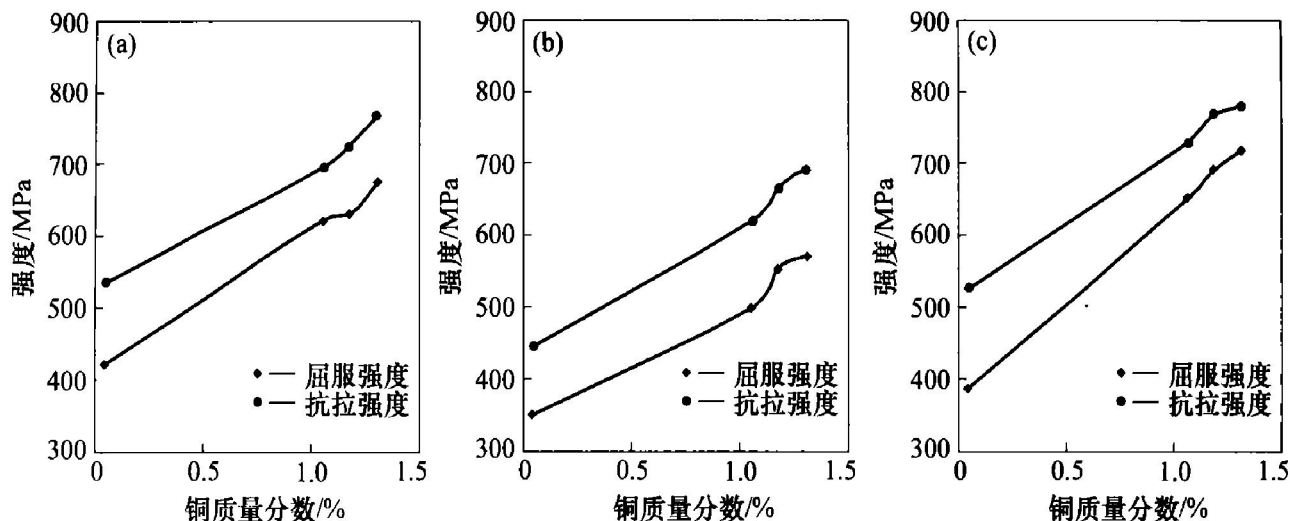


图 2 不同条件下 Cu 含量对钢强度的影响

(a) 一时效+ 热轧; (b) 一时效+ 正火; (c) 一时效+ 淬火

表 1 试验钢的化学成分(质量分数, %)

炉号	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Nb	备注
1 [#]	0.058	0.16	0.45	0.012	0.018	0.80	0.58	0.05	0.21	0.040	无 Cu 钢
3 [#]	0.064	0.21	0.45	0.013	0.013	0.99	0.52	1.18	0.24	0.037	含 Cu 钢
5 [#]	0.054	0.36	0.70	0.005	0.006	0.87	0.80	1.09	0.25	0.030	真空钢
0 [#]	0.046	0.30	0.60	0.013	0.003	0.81	0.85	1.19	0.19	0.02	工业试制

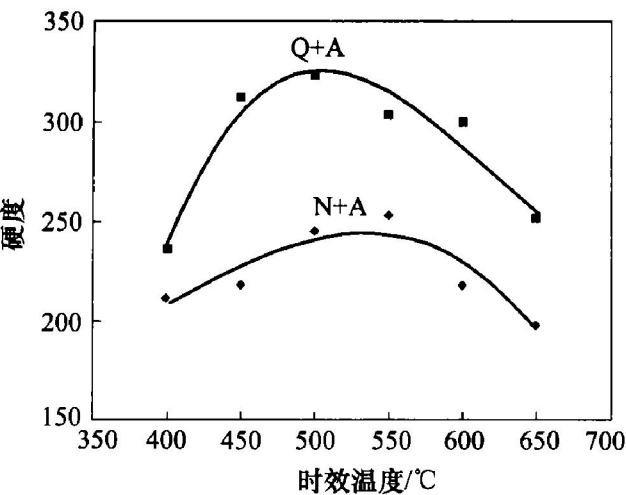


图 3 钢的时效硬度曲线

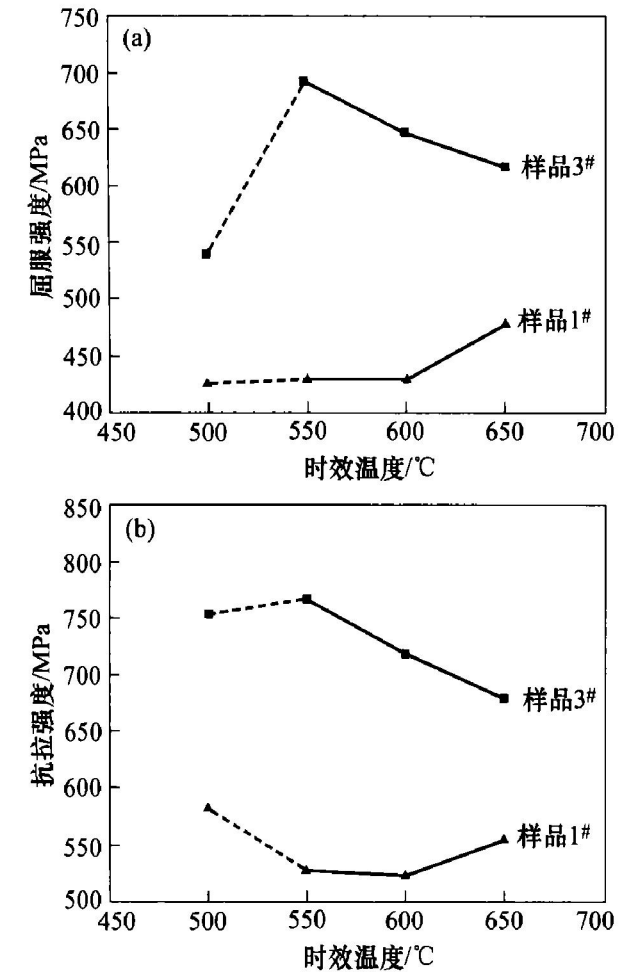


图 4 时效温度对试验钢的屈服强度 (a) 和抗拉强度 (b) 的影响

图 5 显示了淬火+ 时效钢的冲击功转变曲线。由图 5 可看出: 纯净度对 Cu 时效钢的低温韧性影响很大, 含 Cu 钢(3[#] 样品) 的韧性较无 Cu 钢有所降低, 但含 Cu 的高纯净度的真空钢(5[#] 样品) 具有优良的低温韧性, 上平台冲击功达到 200 J。在- 40 ℃以上处于上平台温度, 50% FATT 约为- 85 ℃。即使在- 80 ℃低温下, 冲击功仍接近 150 J。与非真空钢相比, 真空钢的低温韧性有了大幅度提高。

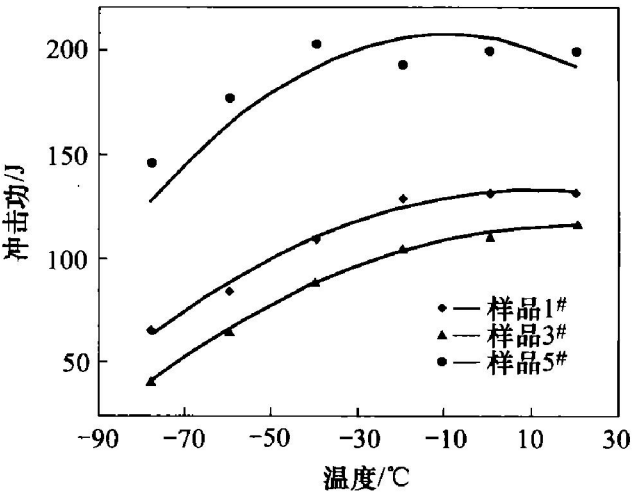


图 5 试验钢的冲击功转变曲线

2.4 工业试制钢的性能

将 Cu 时效硬化型高强度船体钢在 75 t 转炉上进行了工业试制。钢水经真空精炼后浇铸成 250 mm × 1 050 mm 的连铸坯。试验钢的化学成分见表 1。钢坯被轧制成 12~ 32 mm 厚的钢板, 并经过固溶和时效处理。表 2 列出了钢板的基本力学性能。由表 2 可以看出, 各种规格的钢板均获得了良好的强韧性配合, 在高屈服强度为 575~ 670 MPa 时, 仍具有优良的低温韧性, - 40 ℃时冲击功达到 250 ~ 300 J, 显示出高的韧性储备。落锤试验结果显示, 各种规格钢板零塑性转变温度(NDT) 达到- 80 ~ - 100 ℃, 表明钢板具有优良的抵抗低温脆性破坏能力。

2.5 组织特征

冶金学上来讲, 新一代船体钢与传统调质型高强度船体钢完全不同, 它是以低碳铁素体钢或超低

2.3 低温韧性

碳贝氏体钢为基础发展起来的。这类钢在很宽的冷却范围内,均产生多边铁素体+针状铁素体或粒状贝氏体的混合组织,即使在淬火的快速冷却条件下,也很难得到完全的马氏体组织(见图6)。

表2 工业试制钢的基本力学性能

厚度/ mm	σ_s / MPa	σ_b / MPa	δ_5 / %	ψ / %	冲击功* / J	NDT/ ℃
12	670	725	21	/	273	-100
14	660	715	20	/	294	-85
16	620	680	23	80	295	-85
20	635	710	26	77	278	-80
32	575	660	27	77	284	-85

* — 40℃时检测值

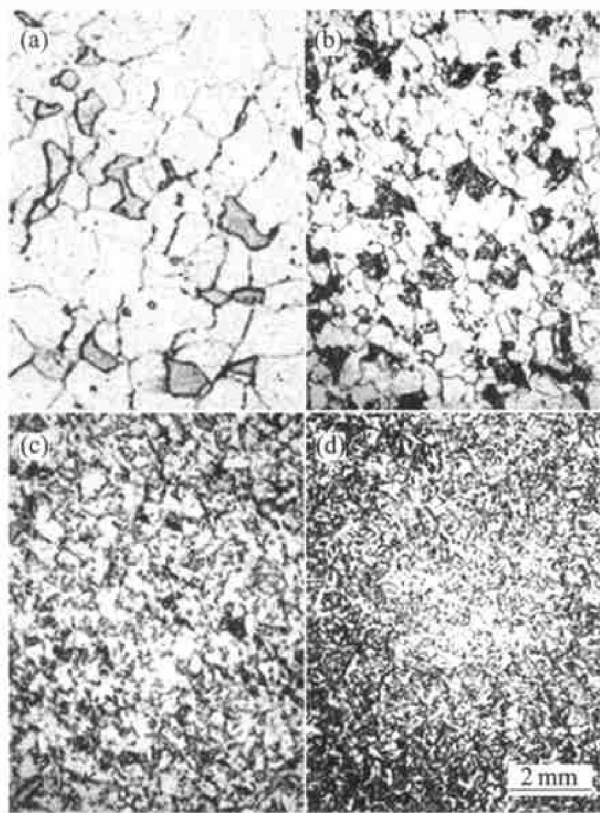


图6 各种冷却状态下0#试验钢的显微组织

2.6 Ni与Cu含量比的控制

含铜钢板在冷热加工时易产生表面裂纹,普遍认为是由于在轧制过程中,钢坯在加热炉中表层Fe被选择性氧化,导致表面产生富Cu的液态相,熔化的Cu侵入晶界,诱发产生热轧缺陷。扫描电镜像证明了Cu在轧制试板表面的富集情况(见图7)。

一般认为,通过加入适量Ni可以防止这种缺陷的产生。但其原理和Ni的加入量在不同研究中有不同的看法。本文作者利用瑞典皇家工学院开发的ThermoCalc软件及相应数据库,计算了在1200~1600 K区间内的Fe-Ni-Cu三元相图,并对这一

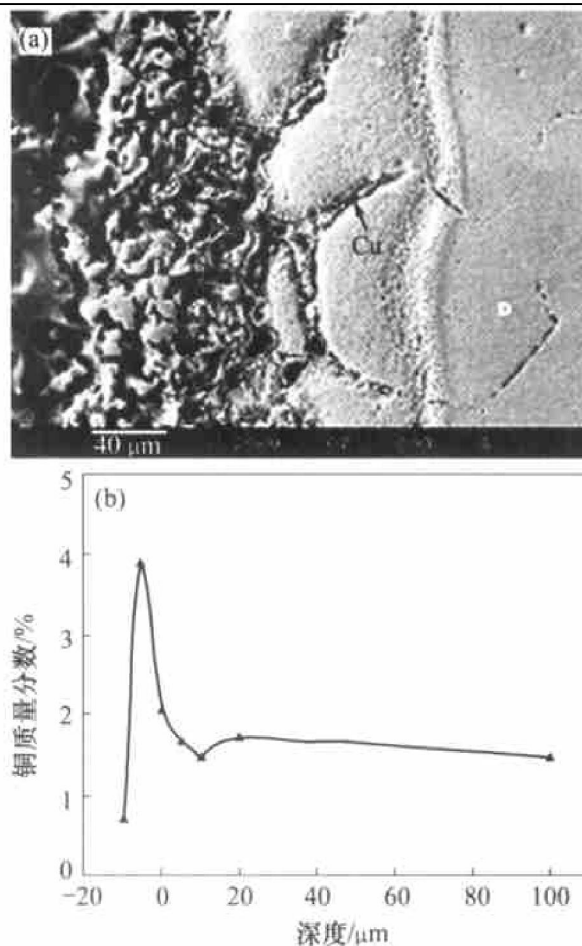


图7 轧制试板表面铜的富集情况

(a) 一富铜轧制板的表面形貌;
(b) 一铜随富铜轧制板表面深度的分布曲线

问题做了理论分析(见图8)。

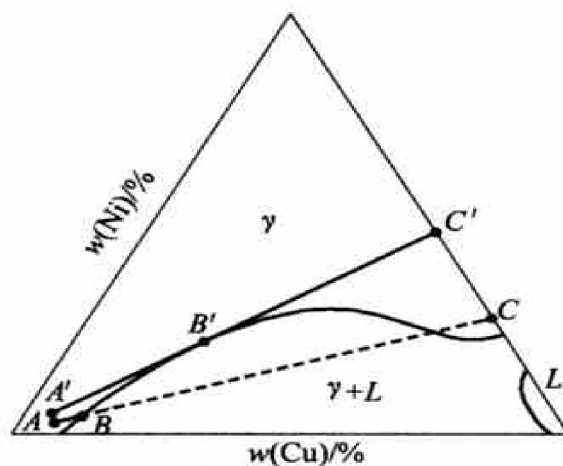


图8 理论Ni, Cu质量比计算原理示意图

计算表明,在Fe-Ni-Cu三元相图的富铜端存在 $\gamma+L$ 两相区,设想体系的初始成分点在图中的A点。在板坯加热过程中,表层Fe被选择性氧化,含量逐渐减少,Ni, Cu质量比保持不变,表面成分沿AC方向变化。当到达B点时,进入 $\gamma+L$ 两相区,产生富Cu的液态相。当Ni, Cu质量比足够大

时, 直线 AC 可以不经两相区, 从而避免液相 Cu 的产生。当直线 AC 与两相区界相切时(直线 $A'B'C'$), 此时的 Ni , Cu 质量比为不产生液相 Cu 的最小理论 Ni , Cu 质量比。对 $1\ 200\sim 1\ 600\ K$ 不同温度下的计算相图做切线 $A'B'C'$, 可以得到最小理论 Ni , Cu 质量比随加氧化温度变化的曲线(见图 9)。

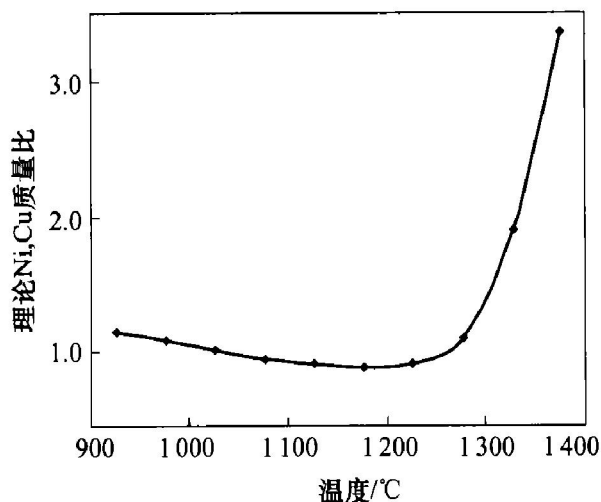


图 9 避免液相 Cu 产生的理论 Ni , Cu 质量比与板坯加热温度的关系

根据计算, 可以得到结论: 增加 Ni 含量在热力学上可以抑制液相 Cu 的产生, 在正常板坯加热温度下, 最小理论 Ni , Cu 质量比大于 0.9。板坯加热温度超过 $1\ 250\ ^\circ C$ 后, 表面液相 Cu 产生的可能性迅速增加, 因此控制板坯加热温度十分重要。这些结论对后续试制和生产有重要参考价值。

2.7 钢板焊接性评估

钢的化学成分对焊接热影响区的淬硬及冷裂倾向有直接的影响, 因此可以用钢中的碳及合金元素的含量来评估其裂纹敏感性。对于强度级别为 $400\sim 700\ MPa$ 的低合金高强度钢, 通常采用式(1)~(3)来计算钢的裂纹敏感系数 P_c 及 P_{cm} 、和钢板的预热温度 T_0 :

$$P_{cm} = w(C) + \frac{w(Si)}{30} + \frac{w(Mn) + w(Cu) + w(Cr)}{20} + \frac{w(Ni)}{60} + \frac{w(Mo)}{15} + \frac{w(V)}{10} + 5w(B) \quad (1)$$

$$P_c = P_{cm} + \frac{V_H}{60} + \frac{\delta}{600} \quad (2)$$

$$t_0 = 1\ 440P_c - 392 \quad (3)$$

式中 δ 为板厚, mm ; V_H 为焊缝金属扩散氢含量

($10^{-2}\ mL/g$)。实验中分别计算了强度级别相近、厚度均为 $16\ mm$ 的铜时效钢和 $10CrNi3MoV$ 船体钢的焊接裂纹敏感性和理论预热温度。结果表明, 铜时效钢的焊接裂纹敏感性低于后者, 属于易焊接钢种。在扩散氢含量小于 $0.02\ mL/g$ 时, 其理论预热温度小于 $0\ ^\circ C$ (见图 10), 可以实现 $0\ ^\circ C$ 焊接不预热。

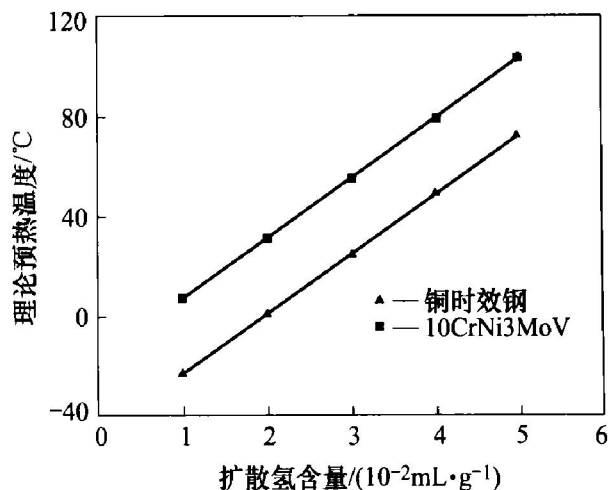


图 10 铜时效钢与 $10CrNi3MoV$ 钢的理论预热温度

为了对钢板焊接性能进行更明确和严格的评估, 进行了环境温度为 $0\ ^\circ C$ 的抗裂性试验, 采用直 Y 坡口小铁研形式。试验钢板厚度为 $32\ mm$ 。焊接保护气体采用 $Ar + 20\% CO_2$, 焊丝直径 $1.2\ mm$, 电压 $31\ V$, 电流 $280\ A$, 焊接线能量为 $16.8\sim 20\ kJ/cm$ 。在零度环境(环境实验温度 $-0.5\ ^\circ C$)时对钢板表面、截面、根部分别进行了抗裂性试验, 均不产生裂纹, 表明 $0\ ^\circ C$ 不预热焊接是实际可行的。

3 结语

采用低碳甚至超低碳、 Cu 时效硬化以及微合金化等技术生产了符合船体钢要求的船体钢, 该钢同时具有高强度和高韧性, 且焊接性良好, 可以实现 $0\ ^\circ C$ 不预热焊接。该钢的成功研制和应用, 可望大幅降低大型船体的建造成本、缩短建造周期, 并推动我国高强度船体钢的升级换代。

参考文献

- [1] Montemarano T W, et al. High strength low alloy steels in naval construction[J]. Journal of Ship Production, 1986, 2(3): 145.

- [2] Military specification: steel plate, sheet, or coil, age hardening alloy, structural, high yield strength (HSLA-80), MIL-S-24645(SH), Dept of the Navy, Washington DC, USA, 1984.
- [3] Thompson S W, et al. Continuous cooling transformation behavior in HSLA80 steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 1996, 27A(6): 1557.
- [4] Llewellyn D T. Copper in steels[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1996, 22(1): 25.
- [5] Yoo J Y, et al. Microstructures and age hardening characteristics of direct quenched Cu bearing HSLA steel[J]. ISIJ International, 1995, 35(8): 1034.
- [6] Vaynman M E. Fine, International Symposium on Steel for Fabricated Structures[C]. Cincinnati, OH: ASM International, 1999. 59.
- [7] Wilson A D, Gross J H, Stout R D, et al. Development of an improved HPS 100W steel for bridge applications [A]. ASM International Conference on Microalloyed Steels[C]. Columbus, OH, 2002. 93.

(编辑 龙怀中)