

中锰钢的研究进展与前景

徐娟萍, 付豪, 王正, 岩雨, 李金许[✉]

北京科技大学新材料技术研究院, 北京 100083

✉通信作者, E-mail: Jxli65@ustb.edu.cn

摘要 总结了国内外中锰钢研究现状,对文献中中锰钢的成分设计、成型工艺、热处理工艺、组织性能调控等进行汇总分析,得到了合金元素、成型工艺、微观组织结构和热处理对力学性能的影响规律,并对中锰钢的性能例如 Lüders 带和 PLC 带对加工硬化率的影响、氢致延迟开裂性能给予了重点关注和讨论;同时提出借鉴第二代先进高强钢(纯奥氏体相)“层错能”这一控制形变模式的概念,对中锰钢中奥氏体相的形变模式提出预测;最后对目前中锰钢研究的争议问题、发展前景及未来可能面对的问题进行阐述。

关键词 中锰钢; TRIP; 强塑积; 热处理; 服役性能; 氢脆

分类号 TG142.71

Research progress and prospect of medium manganese steel

XU Juan-ping, FU Hao, WANG Zheng, YAN Yu, LI Jin-xu[✉]

Institute for Advanced Materials and Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

✉Corresponding author, E-mail: Jxli65@ustb.edu.cn

ABSTRACT Medium manganese steels with the 3% - 12% manganese content have outstanding tensile strength and elongation and low production cost. Thus, they are considered as third-generation advanced high-strength steels for automobiles. The research and development prospects and application potential of medium manganese steel in automotive parts have attracted wide attention both in China and overseas. After the medium manganese is deformed by forging or rolling, heat treatments such as quenching, tempering, and intercritical annealing is performed to obtain metastable austenite and ultra-fine ferrite/martensite microstructures. Metastable austenite transforms to martensite under flow stress, resulting in transformation-induced plasticity (TRIP) effect, which may be accompanied by twinning-induced plasticity (TWIP); the steel consequently exhibits good plasticity without sacrificing strength and thus meets the processing requirement of automobile parts with complex structures. The product of tensile strength and elongation of hot-rolled medium manganese steel, with chemical composition of Fe-0.2C-10Mn-4Al, under quenching and tempering can be larger than 70 GPa·%, which is higher than the current literature value. This paper summarized the current research status of medium manganese steel in China and abroad and analyzed the mechanical properties data of medium manganese steel with different chemical compositions, deformation process, and heat treatment process in the literature. The influence of the chemical composition, deformation process, and heat treatment process on the microstructure and mechanical properties was discussed. The influences of special properties of medium manganese steels, such as Lüders band and PLC band, on work hardening rate and hydrogen-induced delayed cracking properties were comprehensively discussed. Moreover, based on deformation control and prediction *via* the stacking fault energy of the second-generation advanced high-strength steel with pure austenite microstructure, the paper presented a deformation prediction model of the austenite phase in the medium manganese steel. Finally, the paper discussed the problems and prospects of the medium manganese steel.

收稿日期: 2018-06-05

基金项目: 国家自然科学基金面上资助项目(51571029); 宝武钢铁联合研究基金资助项目(U1760203, U1660104)

KEY WORDS medium Mn steel; transformation-induced plasticity (TRIP); product of tensile strength and total elongation; heat treatment; service performance; hydrogen embrittlement

随着汽车保有量的快速增加,汽车尾气对环境的影响日益严重,节能减排受到国内外的格外关注. 当前先进高强汽车板带钢的发展目标就是实现车身减重并兼顾驾驶安全,通过提高板带钢的强塑积实现钢板的减薄减轻,得到轻量化、降低油耗、环保安全等实用价值. 高强汽车板带钢经过了三代的发展历程. 第一代高强钢材料包括无间隙自由钢(IF钢)、双相钢(DP钢)和相变诱导塑性(TRIP)钢等低合金钢,通常强度不超过 1000 MPa,延伸率在 20% ~ 30%,因而强塑积也较低(一般低于 20 GPa·%). 第二代先进高强钢如高锰钢,其最大抗拉强度在 1100 MPa 左右,均匀延伸率高,最高达到 95%^[1],因此其强塑积通常能超过 50 GPa·% 水平. 然而第二代先进高强钢的合金元素质量分数超过 20%,工艺难度大、生产成本低、屈服强度低、易发生延迟开裂等,一直未能大规模走向应用.

目前得到广泛关注的第三代先进高强钢包括淬火配分(Q&P)钢、轻量钢、中锰 TRIP 钢^[1](以下简称中锰钢). 中锰钢的主要特点是低碳中合金,锰质量分数在 3% ~ 12% 之间^[2],由于合金元素含量较低,因而成本远低于第二代先进高强钢;由于中锰钢中亚稳奥氏体的 TRIP 效应^[3],抗拉强度约 750 ~ 2200 MPa,总延伸率范围在 15% ~ 85%,强塑积可达 30 ~ 70 GPa·%,性能远超第一代先进高强钢.

1 国内外研究现状

目前针对中锰钢开展研究较多的国外机构有德国马普所、韩国延世大学、浦项科技大学等,国内有钢铁研究总院、北京科技大学、东北大学等. 中锰钢虽然已经有工业试制品,但大部分是实验室冶炼的小炉样品,力学性能分散性大,成分设计和工艺技术尚未定型,无法进行大规模工业化生产;另外,服役过程中奥氏体稳定性及抗延迟开裂能力尚未进行有效评估,这也是制约其产业化生产的因素之一. 本文将从成分设计、热处理工艺、微结构调控和服役性能评价等方面综述中锰钢的研究进展,并针对其现有的初步服役性能数据,提出今后研究需重点关注的问题.

中锰钢作为汽车用先进高强钢,组织中存在一定体积分数的亚稳态残余奥氏体,在变形过程中,残余奥氏体部分或者全部发生应变诱导马氏体相变(TRIP效应),TRIP效应可以延迟颈缩,使其延伸率

大幅度上升,生成的新相马氏体提高材料强度,所以中锰钢强塑积很高^[4]. 位错密度的升高和相界面的增加可提高材料的强度,中锰钢变形过程位错密度提升主要来源于马氏体,马氏体则来源于变形过程中奥氏体的相变,且相变后的新界面也会提升强度,因此增加奥氏体含量和细化晶粒可以提高中锰钢的机械性能. 残余奥氏体的含量及其稳定性很重要,稳定性的影响因素包括:晶粒尺寸、化学成分、显微组织形貌,也与服役温度有关^[5]. 本文对近几年报道的中锰钢的成分、工艺等进行了归纳,筛选其强塑积接近或超过 30 GPa·% 的文献,如表 1 所示.

图 1(a)(图 1 数据来源自表 1)是延伸率-抗拉强度关系图,不论是热轧、冷轧还是温轧,随着抗拉强度升高,延伸率均是降低趋势;图 1(b)是强塑积与奥氏体体积分数的关系图,奥氏体体积分数通过 X 射线衍射分析计算得到. 从图 1(b)中可以看出,对于热轧态和锻造态而言,强塑积与奥氏体体积分数的关系不太显著,这与 Al 元素添加与否及残余奥氏体计算方法不同有关,残余奥氏体的计算方法包括两种:(1)行标 YB/T 5338—2006《钢中残余奥氏体定量测定 X 射线衍射仪法》,即原国标 GB/T 8362—1987;(2)残余奥氏体体积分数:

$$V_A = 1.4I_\gamma / (I_\alpha + 1.4I_\gamma) \quad (1)$$

其中, I_α 、 I_γ 分别是 α 相和奥氏体 γ 相的累积强度. 计算方法(2)得到的残余奥氏体体积分数比行标计算值高. 对于冷轧态和温轧态而言,强塑积随奥氏体体积分数的增加有上升趋势,这对中锰钢的研制有较强的指导作用,如何获得更多的亚稳奥氏体从而得到较高的强塑积将成为指导成分设计和热处理工艺的准则. 图 1(c)是强塑积与抗拉强度的关系图,强塑积与抗拉强度没有非常明显的对应趋势,但若只考察强塑积在 50 GPa·% 以上的数据,则发现除一个冷轧的点外,其他的点集中在抗拉强度 1200 MPa 以下,原因如图 1(a),抗拉强度升高的同时延伸率降低,导致较高强度反而有较低的强塑积,如 Fe-0.47C-10Mn-2Al-0.7V 经过温冷轧回火强度达到 2200 MPa,延伸率 16%,强塑积只有 35.2 GPa·%, Fe-0.2C-10Mn-4Al 热轧态强度 889.6 MPa 延伸率 79.6%,强塑积 70.8 GPa·%;图 1(d)的是强塑积与延伸率的对应关系,强塑积均随着延伸率的增加而呈现增长趋势,同样只考察强

表 1 不同成分中锰钢工艺与力学性能

Table 1 Processes and mechanical properties of medium Mn steel with different elemental compositions

序号	成分	工艺	屈服 强度/MPa	抗拉 强度/MPa	延伸 率/%	强塑积/ (GPa·%)	γ_R / %	参考 文献
1	Fe-0.17C-6.6Mn-1.1Al-0.05Nb-0.22Mo-0.03N	CR + IA	1082	1472	26	38.3	39	[3]
2	Fe-0.2C-5Mn	F + IA	650	1150	35	40	40	[4]
3	Fe-0.18C-11Mn-3.8Al	CR + IA + Q	727	998	67	66.9	63	[5]
4	Fe-0.2C-11Mn-2Al	HR + QT		1400	32	44.8	82	[6]
5	Fe-0.2C-11Mn-4Al	HR + QT		890	40	35.6	72	[6]
6	Fe-0.2C-11Mn-6Al	HR + QT	520	670	65	43.6	46	[6]
7	Fe-0.2C-12.4Mn-0.9Si-5.2Al	CR + IA	543	760	45	34.2	47.3	[7]
8	Fe-0.23C-8.1Mn-5.3Al	CR + IA	561	949	54	51.2	39.5	[7]
9	Fe-11Mn-3.8Al-0.18C	HR + QT		1201	34.6	41.6	65	[8]
10	Fe-0.2C-5Mn	F + WR	1130	1296	29	37.6	34	[9]
11	Fe-0.2C-5Mn	F + IA	620	1015	39.3	39.8	36	[10]
12	Fe-10.1Mn-6.3Al-0.26C	HR + IA	600	808	43	34.7	43	[11]
13	Fe-0.2C-5Mn	F + IA		960	45	43.2	34	[12]
14	Fe-0.18C-10.62Mn-4.06Al-0.03Nb	HR + QT	587	1012	48	48.6	78	[13]
15	Fe-8Mn-0.4C-3Al-2Si-0.2V	HR + IA	950	1100	46	50.6		[14]
16	Fe-10Mn-0.2C	HR + QT	700	1100	40	44	34	[15]
17	Fe-0.2C-6Mn-3.2Al	HR + QT		942	35.4	33.3	33	[16]
18	Fe-0.2C-6Mn-1.6Al	HR + QT		1040	40.8	42.4	58	[16]
19	Fe-0.2C-6Mn-1.6Al	CR + QT	1000	1060	47	49.8	75	[17]
20	Fe-7.9Mn-0.14Si-0.05Al-0.07C	WR + IA	910	1600	29	46.4	37	[18]
21	Fe-0.1C-5Mn-2Si	WR + Q + IA		1150	29	33.4		[19]
22	Fe-0.18C-11Mn-3.8Al	CR + Q	650	899	70	62.9	66	[20]
23	Fe-0.16C-6.57Mn-1.1Al-0.05Nb-0.22Mo-0.03N	CR + IA	1138	1224	33	40.4	30	[21]
24	Fe-0.18C-6.4Mn-2.8Al-0.1V	HR + IA		752	52.7	39.6	33	[22]
25	Fe-0.2C-10.3Mn-2.9Al	CR + Q		1560	26	40.6	46.7	[23]
26	Fe-0.20C-4.99Mn-0.63Si-3.03Al	HR + IA		922	61	56.2	32	[24]
27	Fe-0.3C-6.0Mn-1.5Si-3.0Al	CR + IA		1131	58	65.6	50	[25]
28	Fe-0.1C-5Mn	CR + IA	641	722	47.75	34.5		[26]
29	Fe-0.1C-5Mn	CR + IA	730	830	36.5	30.3	10	[26]
30	Fe-7Mn-0.14C-0.23Si	CR + IA	782	1012	42.3	42.8	31	[27]
31	Fe-0.2C-10Mn-4Al	HR + QT	635.7	889.6	79.6	70.8	51	*
32	Fe-0.2C-10Mn-2Al	HR + QT	449.0	1681.3	22.4	37.7		*
33	Fe-0.2C-6Mn-3Al-0.58Si	HR + IA	650.2	855	68.1	58.2	33.3	*
34	Fe-0.2C-10Mn-2Al	WR + IA + CR + T	1101.4	1332.9	33.0	44.0		*
35	Fe-0.47C-10Mn-2Al-0.7V	WR + IA + CR + T	2200	2200	16	35.2	15	[28]
36	Fe-9Mn-3Ni-1.4Al-0.01C	HR + IA		900	33.5	30.2		[29] [△]
37	Fe-9Mn-0.05C	CR + IA	1060	1193	25	29.8	37	[30]
38	Fe-8.46Mn-0.0075C	CR + IA		820	84	68.9		[31] [△]

注: γ_R 代表残余奥氏体体积分数;HR代表热轧;CR代表冷轧;Q代表淬火;T代表回火;IA代表临界区退火;F代表锻造;WR代表温轧;*代表本实验室正在进展的工作;[△]代表机械性能数据为原文曲线读取。

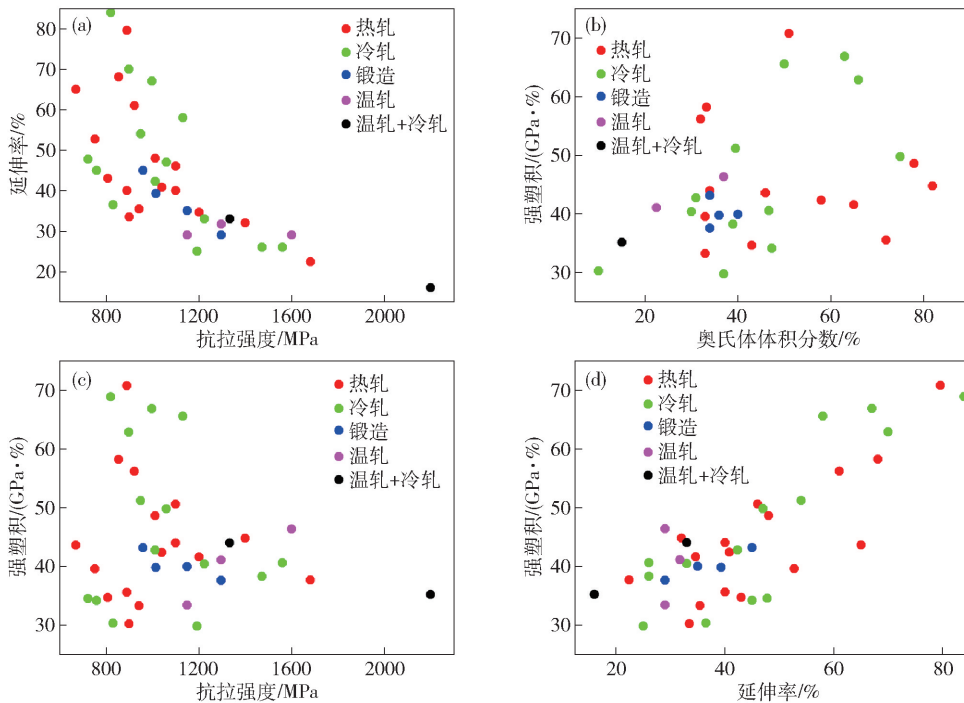


图 1 中锰钢性能关系统计(数据来源于表 1). (a) 延伸率-强度关系; (b) 强塑积-奥氏体体积分数关系; (c) 强塑积-抗拉强度关系; (d) 强塑积-延伸率关系

Fig. 1 Relation between the mechanical properties of medium Mn steels(data from Table 1); (a) elongation vs tensile strength; (b) product of tensile strength and total elongation vs γ_R ; (c) product of tensile strength and total elongation vs tensile strength; (d) product of tensile strength and total elongation vs elongation

塑积在 50 GPa·% 以上的数据,延伸率均在 40% 以上. 因此在保障基本的抗拉强度前提下,获得更好的延伸率很关键. 通过晶粒细化绝大部分中锰钢的屈服强度超过 500 MPa,相比较 TWIP 钢屈服强度明显提高^[25]. 抗拉强度甚至达到 2200 MPa.

2 中锰钢的成分设计思路(C、Mn、Al 等)

成分是材料设计中最基础最关键的环节,研究最多的中锰钢合金系有 C-Mn 系, C-Mn-Al, C-Mn-Si 系. 下面对近年来对中锰钢元素成分-性能的关系所做的研究进行总结分析.

2.1 C 元素对性能的影响

C 是奥氏体稳定元素,能提高临界退火过程中奥氏体逆转变动力,扩大奥氏体区,影响奥氏体稳定性和力学性能. 然而材料中过高的 C 会以碳化物形式析出反而降低材料的强度^[25],恶化焊接性能. 另外 C 含量过高会导致塑性的下降,尽管强度很高,但强塑积并不能达到很高的水平,因此目前研发者的普遍观点是 C 质量分数应低于 0.4%,大部分研究选择的碳质量分数在 0.2% 左右^[3-13, 15-17, 20-25]. 马普所做的研究 C 质量分数控制在低于 0.1% 的水

平,是为了保证淬火马氏体也有很好的焊接性能和延展性,或者是为了单纯研究 Mn 在晶界的偏聚效果^[29]. 最近 Science 上报道的 10Mn 中锰钢^[28],抗拉强度为 2.2 GPa,延伸率为 16%. 作者将超高强度的获得归因于位错强化,但是其 C 质量分数达到 0.47%,C 的强化效果在所有的合金元素中是最大的,因此 C 元素对抗拉强度贡献也是不容忽视的^[32].

2.2 Mn 元素对性能的影响

Mn 元素是中锰钢最重要的合金元素,是扩大奥氏体相元素,在热处理过程中会向奥氏体中富集, Mn 质量分数 5% ~ 10%,即使降到室温奥氏体也不会发生马氏体相变,亚稳奥氏体是在中锰钢变形过程中发挥最重要作用的相. 图 2 是 Mn 含量与各方面性能关系的概括总结图(数据出自表 1), Mn 的合金强化效果不明显^[32], Mn 含量对抗拉强度和延伸率的影响不太显著(图 2(a), (b)), 冷轧态随着 Mn 含量增高强度有上升的趋势. 此外,从图 2(c)可见,随着 Mn 含量升高,奥氏体体积分数有升高的趋势. 强塑积与 Mn 含量没有明显对应关系.

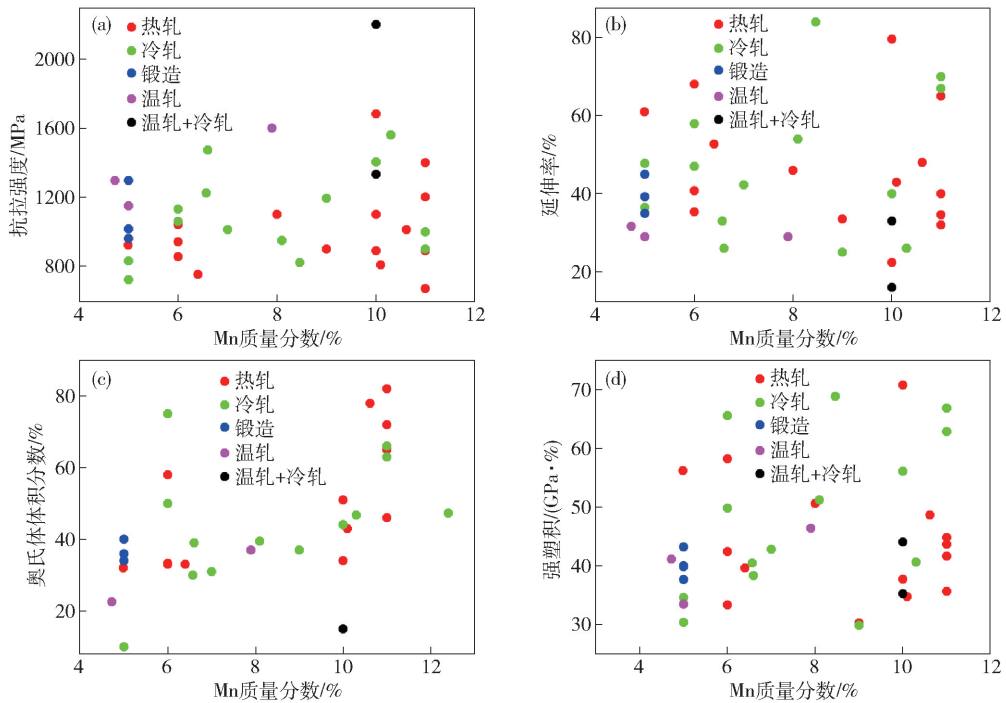


图2 中锰钢性能与 Mn 含量的关系(数据来源于表1)。(a) 抗拉强度-Mn 质量分数; (b) 延伸率-Mn 质量分数; (c) 奥氏体体积分数-Mn 质量分数; (d) 强塑积-Mn 质量分数

Fig. 2 Relations between mechanical properties and Mn content of medium Mn steels: (a) elongation *vs* manganese content; (b) elongation *vs* manganese content; (c) γ_R *vs* manganese content; (d) product of tensile strength and total elongation *vs* manganese content

Mn 元素除了提高奥氏体体积分数(图 2(c)), 促进 TRIP 效应, 也有其负面效果. Mn 在退火过程中的表面氧化或者沉积, 会恶化镀锌浸润性; Mn 在晶界和相界面上的偏析可能导致脆性裂纹的萌生, 在低温时 Fe-Mn 合金热轧态由于晶界处 C、Mn、P 等元素的偏析, 裂纹沿原始奥氏体晶界扩展, 表现出很明显的脆性^[33]. 近几年应用三维原子探针直观

表征了原子尺度置换溶质原子界面处的偏析现象, 而且 da Silva 等^[31] 和 Kuzmina 等^[34] 发现, Mn 元素加热过程中也会向位错处偏析(如图 3), 形成不会长大的 FCC 结构且与位错共格的区域. 因此 Mn 含量需要控制在合理水平, 既得到较高的奥氏体体积分数, 又要避免过度偏析导致界面脆化. 中锰钢中加入 B 元素, 既可以增加淬透性, 又防止 Mn 在晶界

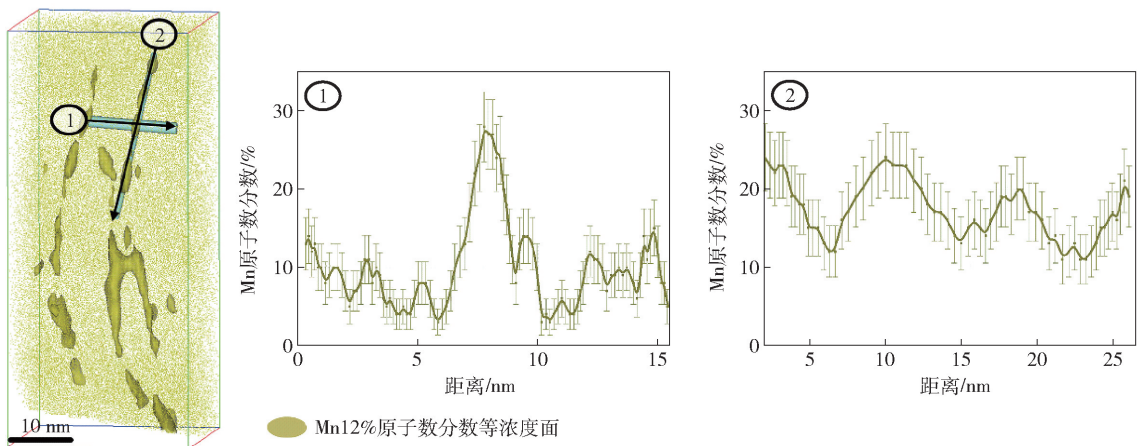


图3 Fe-9Mn 冷轧 450 °C 回火 6h 试样沿着单个位错线性区域(①是垂直于位错的元素含量分布, 位错处锰偏聚; ②沿着位错方向直径 2 nm 圆柱体内 Mn 元素的分布)^[31]

Fig. 3 1D concentration analyses along cylindrical regions of interest of individual dislocations in Fe-9Mn alloy, 50% cold-rolled tempered at 450 °C for 6 h (① indicates region perpendicular to the marked concentration profiles and ② indicates region along the dislocations with cylinder diameters of 2 nm)^[31]

的偏析,使回火脆性延迟^[35].

2.3 Al 元素对性能的影响

钢中 Al 的加入容易引起冶炼过程中冒口堵塞、加工过程表面质量难控制以及在材料中容易形成非金属夹杂物等问题,但是近年来对含 Al 中锰钢的性能也展开广泛研究,也有文章针对 Al 对高锰钢抗氢脆性能的有益作用进行研究. 在 TWIP 钢中加入一定含量的 Al,可改善钢的延迟开裂性能^[36-38], Fe-18Mn-0.6C-(0,1,2)Al 三种成分 TWIP 钢比较发现,Al 质量分数 2% 的试样电解充氢后能在表面形成一层致密的 Al_2O_3 膜,从而阻碍氢原子进入,改善氢脆性能^[39];通过断口观察发现,随着 Al 含量提高(Al 质量分数 0、1%、2%),充氢试样的解理脆性区减小甚至消失^[40-41];也有研究表明,Al 元素可以提高层错能^[15],抑制变形过程中发生密排六方马氏体相变,从而提高抗氢脆能力^[42]. 可见 Al 对高锰钢的抗延迟开裂和抗氢脆性能有显著的作用,但是 Al 对中锰钢的抗氢脆性能的影响研究还很少.

关于 Al 元素对中锰钢力学性能影响的文献较多,加入 1% 的 Al,中锰钢的密度可下降 1.25%,可为汽车减重做出贡献;当 Al 质量分数超过 3%,会引入大量的软相 δ 铁素体而增加延展性^[3,6,8],使中

锰钢更能适应冲压,且冲压后的延展性能维持在较高的水平,同时在冲击过程中能吸收更多的功,提高安全性;Al 的加入提高了中锰钢 A_1 和 A_3 温度^[24],因而可选择的临界退火温度提高,较短时间就能完成退火,利于工业化生产的开展;也有研究发现 Al 可以降低铁素体中 C 的活度系数,提高 C 在铁素体的溶解度,升高渗碳体中 C 的活性,抑制渗碳体析出^[43];在 5Mn 钢中加入 3% 的 Al^[44],冷轧变形的微观结构可以完全再结晶,相比 5Mn0Al 中锰钢强塑积提高;Cai 等^[6]发现软相 δ 铁素体体积分数和延伸率随着 Al 含量升高而升高;通过最近几年对中锰钢相变过程中奥氏体相变研究文献的总结发现,含铝中锰钢拉断后,还有相当量的残余奥氏体没有发生相变^[6,8,13,23];不含 Al 的中锰钢拉断后残余奥氏体完全相变到马氏体^[26-27],原因是变形过程中软相的铁素体配分更多应力,因而对奥氏体起到辅助稳定作用^[45];Yang 等也发现加入 Al 后残余奥氏体体积分数降低,但是稳定性提高,在变形过程中的相变可以连续发生,产生持续硬化^[46].

图 4 为 Al 含量与中锰钢性能的关系图(数据取自表 1),Al 是铁素体形成元素,Al 含量升高,抗拉强度明显降低(图 4(a));当 Al 质量分数 < 4% 时,延伸率随 Al 含量增加呈增大趋势;需要说明的是 Al 含量超过 4% 的文献数据较少,延伸率在之后的

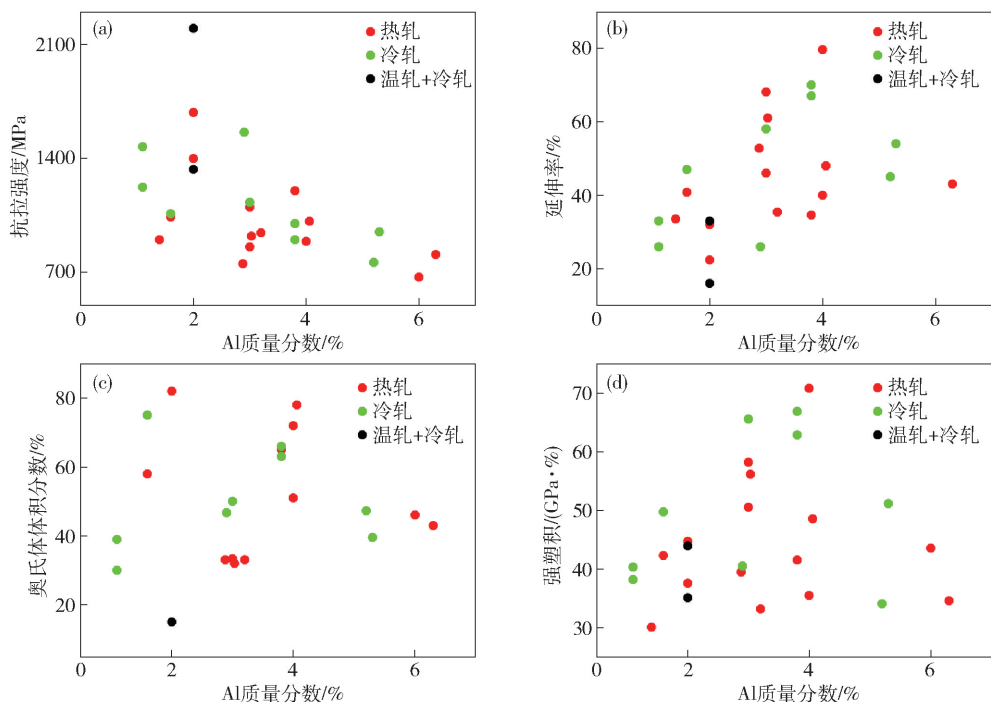


图 4 中锰钢性能与 Al 含量的关系(数据来源于表 1). (a) 强度-Al 质量分数; (b) 延伸率-Al 质量分数; (c) 奥氏体体积分数-Al 质量分数; (d) 强塑积-Al 质量分数

Fig. 4 Relations between mechanical properties and Al content of medium Mn steels: (a) tensile strength vs aluminum content; (b) elongation vs aluminum content; (c) γ_R vs aluminum content; (d) product of tensile strength and total elongation vs aluminum content

变化趋势不明确(图4(b));另外,图4(c)中Al对奥氏体体积分数没有明显的影响;图4(d)可见Al质量分数为3%~4%时容易获得较高的强塑积(图4(d)).

其他微量元素如V不仅可以细化晶粒,还会形成纳米尺度的碳化钒(VC)颗粒,VC颗粒分布在中锰钢组织中能提高其屈服强度^[47],还可以提高抗氢脆性能^[28];B可以提高金属的淬透性;稀土元素能净化钢水,在高锰钢中加入稀土能提高裂纹形核的临界H浓度,改善延迟开裂性能^[48].这些合金元素在中锰钢中的作用还有待进一步验证.

3 中锰钢微观组织特征

中锰钢的微观组织复杂多样,组成相包括不同形状铁素体、奥氏体、马氏体其中的某两种或某几种.对表1中的文献总结,对应几种典型微观组织如下.

(1) 等轴的奥氏体+铁素体.

C质量分数高于0.2%,Al质量分数低于2%的中锰钢经过冷轧退火工艺得到细小尺寸(通常在1 μm 以下)的等轴状铁素体/奥氏体组织^[3,17,21,23,25-27,30,33,49],例如图5(a)(A代表奥氏体,F代表铁素体).在1972年,Miller^[49]首次提出冷轧在两相区退火的超细晶铁素体+奥氏体结构的中锰

钢(0.11C-5.7Mn),材料强塑积达到34.9 GPa·%.冷轧中锰钢热处理后比较普遍的组织是等轴奥氏体/铁素体.

(2) 长条状的奥氏体+铁素体.

Al质量分数低于2%的中锰钢晶粒在热轧^[6,14-16,30,33,34]/温轧^[9,18-19]热锻^[4,10,12]过程被拉长,随后热处理后也保持大部分为长条状结构的组织,有少部分块状奥氏体,Chen等发现奥氏体组织板条状的稳定性要比等轴的高^[50].对锻后退火的中锰钢(0.2C5Mn)进行温轧,压下量77.5%,奥氏体和铁素体晶粒择优取向旋转到与轧制方向平行,晶粒只是拉长,板条厚度减薄(如图5(b)),对材料的延伸率影响不大,抗拉强度和屈服强度显著升高^[9],轧向性能较好(ND表示法向;RD表示轧向).

对0.2C-1.6Al-6.1Mn钢的临界退火和淬火回火(QT)热处理得到的组织和性能分析发现^[51],QT过程得到长条状的奥氏体铁素体结构(图5(c)),奥氏体中的位错密度大,抗拉强度902~1235 MPa,延伸率18%~42%.临界退火热处理得到的也是长条状组织,抗拉强度885~945 MPa,延伸率13%~28%,由于退火时间久,位错密度大幅降低,TRIP效应也弱化,因此强塑积不如QT热处理.

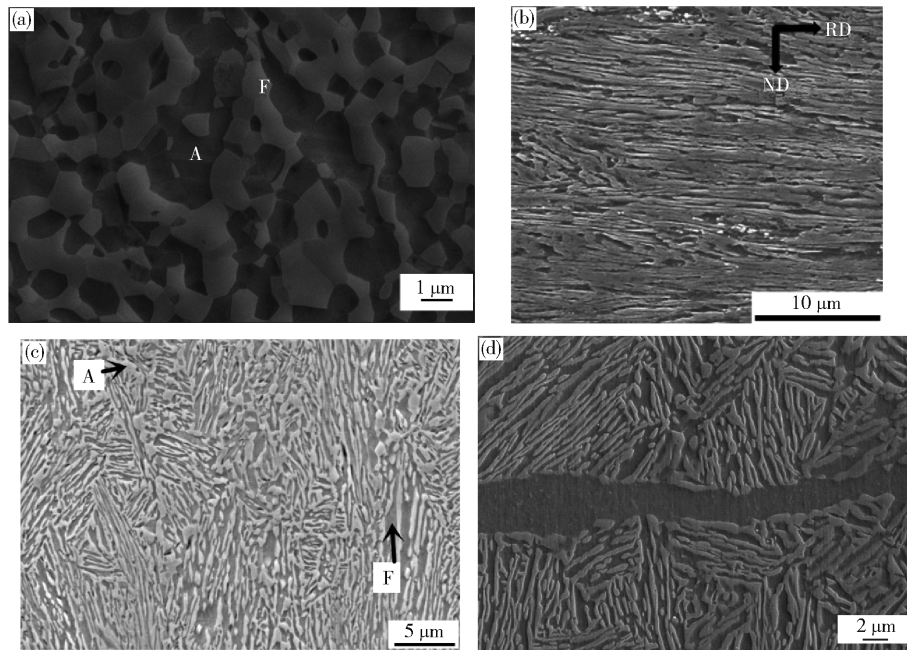


图5 几种典型的中锰钢金相组织。(a) 10Mn1.6Al冷轧中锰钢(宝钢);(b) 0.2C4.72Mn中锰钢退火12h轧制压下量77.5%^[9];(c) 0.2C-1.6Al-6.1Mn中锰钢625 $^{\circ}\text{C}$ 淬火组织^[51];(d) 0.2C-0.63Si-4.99Mn-3.03Al中锰钢700 $^{\circ}\text{C}$ 退火1h^[24]

Fig. 5 Typical SEM microstructures of the medium Mn steels: (a) 10Mn1.6Al cold-rolled medium Mn steel (Baosteel); (b) 0.2C4.72Mn medium Mn steel annealed at 650 $^{\circ}\text{C}$ for 12h and rolled at 650 $^{\circ}\text{C}$ with thickness reduction of 77.5%^[9]; (c) 0.2C-1.6Al-6.1Mn medium Mn steel quenched at 625 $^{\circ}\text{C}$ ^[51]; (d) 0.2C-0.63Si-4.99Mn-3.03Al medium Mn steel annealed at 700 $^{\circ}\text{C}$ for 60 min^[24]

(3) 高温铁素体 + 奥氏体 + 铁素体/马氏体.

Al 质量分数超过 3%, 组织中可能出现粗大的高温铁素体^[5-8,11,13,17,20,22,24] (如图 5(d)), 即使在轧制和退火之后也一直存在. 比较 0Al5Mn 钢与 3Al5Mn 中锰钢, 后者的组织包含高温铁素体, Mn 在退火过程中从高温铁素体向奥氏体的配分要比从 α 铁素体向奥氏体的配分程度高, 高温铁素体的硬度和 Mn 含量均低于 α 铁素体, 屈服强度随着退火温度的升高而降低^[24].

组织结构为奥氏体 + δ -铁素体 + 马氏体 (Fe-10.1Mn-6.3Al-0.26C)^[11] 的中锰钢, 对其各相在变形过程中的应力分布研究发现, 高温铁素体的硬度比较低, 较快发生变形, 尺寸较大的奥氏体主要发生 TRIP 效应, 尺寸较小的奥氏体是退火过程中在高温铁素体附近逆转变生成的, 主要发生 TWIP 效应.

大部分文献中含有高温铁素体组织的中锰钢体现出很好的延性, 也有研究发现冷变形过程中裂纹会在高温铁素体内形核扩展, 而当 Mn 质量分数超过 10% 的时候由于发生 TWIP 效应缓解应力集中, 裂纹在高温铁素体内不再形核^[52].

(4) 奥氏体 + 铁素体 + 马氏体.

例如对冷轧 0.1C-7.1Mn 钢选取不同临界温度退火 7 d, 得到的是铁素体、马氏体和残余奥氏体三相组织, 且不同温度热处理各相的化学成分也不同. 推测化学成分是奥氏体稳定性的关键因素, 较低温度退火得到的奥氏体稳定性高且其应变硬化率低; 较高温度退火奥氏体稳定性低, 因为发生 TRIP 效应导致应变硬化^[53].

(5) 马氏体 + 奥氏体.

He 等^[28] 通过对中锰 D&P 钢 (Fe-0.47C-10Mn-2Al-0.47V) 热轧 + 温轧 + 冷轧得到马氏体和奥氏体组织. D&P 钢通过多步变形和退火形成多样化的板条双相组织, 亚稳的奥氏体分布在马氏体基体中. 此方法得到的材料强度高达 2.2 GPa, 在达到屈服强度的时候位错大量开动, 塑性远高于同等级的高强钢.

Wang 等^[29,54] 对 Fe-9Mn-3Ni-1.4Al-0.01C 马氏体时效钢研究发现, 马氏体中分布着薄膜状的奥氏体, 奥氏体晶粒越小越不稳定, 这一现象与平时的认知不同. 分析发现较大的奥氏体晶粒回复后, 在变形过程中发生 TWIP 效应, 晶粒内变形的亚结构反过来稳定晶粒提高机械稳定性. 小的回复奥氏体晶粒, 不容易发生 TWIP 效应, 很小的形变量下就发

生马氏体相变.

4 热处理工艺对性能的影响

目前对中锰钢热处理工艺的研究有很多, 主流的热处理工艺有两种: 临界退火 (IA) 和淬火回火 (Q&T), 此外还有配分热处理, 多步配分工艺等热处理工艺. 研究人员重点研究了热处理保温温度、保温时间和冷却速率等热处理因素的变化对中锰钢力学性能的影响. 通过调控各因素控制奥氏体稳定性元素 Mn 和 C 在奥氏体中的富集, 得到不同形态、比例、分布状态的奥氏体组织, 进而得到不同的性能. 强塑积比较高的中锰钢热处理大部分是通过临界退火工艺得到的 (如表 1). Al 含量比较高的中锰钢经过淬火 + 回火工艺也能得到很好的力学性能^[6].

4.1 临界退火 (IA)

临界退火是在奥氏体形成温度 (Ac_1) ~ 奥氏体转变完全温度 (Ac_3) 之间进行退火后炉冷的热处理方式, 有两种途径可达到该退火温度^[55]. (1) 奥氏体化后冷却到临界温度保温, $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变过程为奥氏体正转变, 反应非常慢; (2) 快速冷却到室温后, 再从室温加热到两相区内进行临界退火温度保温, 发生的 α' (马氏体) $\rightarrow \gamma$ 相变反应快且降温到室温依然存在奥氏体相, 此过程是奥氏体逆转变过程. 现在大部分研究采用的是升温保温的 $\alpha' \rightarrow \gamma$ 的临界退火模式. 工艺如图 6(a) 所示, 冷轧不是必须有的步骤, 轧后通过临界退火得到铁素体和奥氏体的双相结构.

热处理过程的加热速率对材料的组织性能影响很大^[56], Fe-(5~9)Mn-0.05C 中锰钢当加热速率低于 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, 晶界会出现渗碳体, $\alpha' \rightarrow \gamma$ 的扩散型逆转变就在渗碳体颗粒旁边发生, 后形成 Mn 含量高、位错密度低的粒状组织; 加热速率高于 $15\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$, 不产生渗碳体, 为非扩散型逆转变, 形成的长条状、高位错密度的奥氏体, 含 Mn 量与回火马氏体相近. 因此为了得到稳定性较高的尺寸细化的球形奥氏体, 有必要控制较低的加热速率.

退火温度和退火时间会影响奥氏体成分、尺寸和形貌, 这三个因素都会影响奥氏体稳定性. Gibbs 等^[57] 对 7.1Mn0.1C TRIP 钢分别在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 临界温度退火 168 h 淬火得到铁素体 + 奥氏体组织和铁素体 + 马氏体 + 残余奥氏体的组织. 两种退火温度淬火下来的组织不同, 通过原位中子衍射的方法发现两种钢的变形机制都不同. $650\text{ }^\circ\text{C}$ 退火钢的屈服是应力诱导相变占主导地位, 抗拉强度

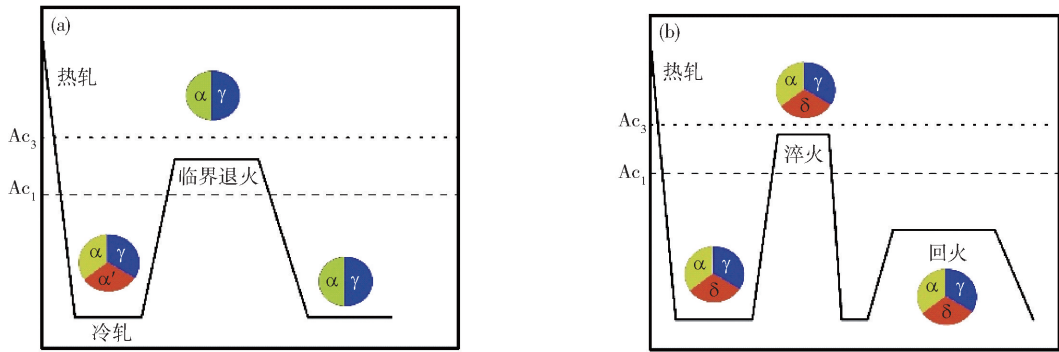
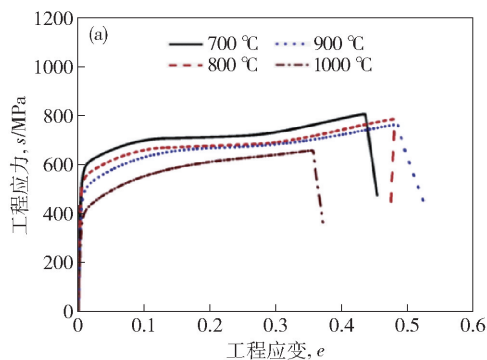


图6 中锰钢两种典型加工热处理工艺(α :铁素体 γ :奥氏体 δ :高温铁素体). (a) 低铝(无高温铁素体)中锰钢临界退火工艺图; (b) 高铝(含高温铁素体)热轧中锰钢淬火回火工艺图

Fig. 6 Typical process and heating treatments of medium Mn steels (α : ferrite, γ : austenite, δ : ferrite): (a) annealing process of lower aluminum (without δ -Fe) medium Mn steel; (b) quenching + tempering process of higher aluminum (with δ -Fe) hot-rolling medium Mn steel

1200 MPa, 延性 10%; 600 °C 退火钢的屈服通过铁素体局部塑性变形控制, 抗拉强度 870 MPa, 延伸率 41.5%, 得到更高的强塑积. 即使都在双相区进行临界退火得到相同的组织, 由于晶粒尺寸、化学成分等差别, 也会导致拉伸性能有明显不同, 同时, 实验发现在不同温度退火的中锰钢应变硬化率可分为 4 个阶段, 低于 1000 °C 退火试样均存在第 IV 阶段(图 7(b)), 对应的 TWIP 效应, 在较高温度 1000 °C 退火的时候则不存在此阶段. 可能是由于高温退火导致晶粒长大、奥氏体不稳定, 体现在性能方面就是强塑积降低^[11]. 0.2C-12Mn-5Al 中锰钢分别在 800 °C 和 900 °C 退火, 通过计算发现在 900 °C 退火时, M_s (马氏体相变点) 点高, 同时晶粒尺寸大, 此温度退火试样得到更适合的亚稳奥氏体, 抗拉强度 > 900 MPa, 延伸率 > 54%^[7].

使用同样的退火温度, 调整退火时间则组织和性能也有明显的不同. Luo 等^[58] 研究了罩式退火和连续退火的冷轧 7Mn 中锰钢性能, 连续退火的晶粒小, 奥氏体中的稳定元素 C 和 Mn 质量分数



也相对低, 稳定性适中, 利于发生连续的 TRIP 效应, 因此强塑积 (50.5 GPa·%) 高于罩式炉退火 (44.5 GPa·%), 这个现象对于大规模的工业生产来说是个好现象. 但是本实验室对这两种材料对比研究发现, 连续退火试样没有应变时效段, 且氢脆敏感性特别高, 很大的吕德斯带也需要引起关注. Hu 等^[26] 利用差动扫描量热法研究 0.1C-5Mn 冷轧中锰钢在热处理过程中的相变行为发现, 当冷轧压下量比较小的时候, 需要较长时间退火得到高强塑积; 冷轧压下量较大的时候, 由于位错密度高, 相变激活能大, 因而短时间的退火就能得到较高强塑积.

4.2 QT(淬火回火)工艺

对 Al 含量比较高的中锰钢, Cai 等^[6,13] 和 Li 等^[17] 研究发现临界退火时间太长奥氏体过于稳定, 而且奥氏体中的位错密度减小, 加工硬化率降低. 而通过淬火 + 回火的方式(如图 6(b)) 得到双相组织, 实验证明强塑积比临界退火工艺的要高, 如表

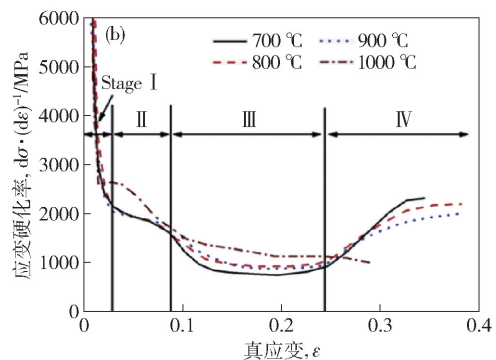


图7 Fe-10.1Mn-6.3Al-0.3C 中锰钢 700、800、900 和 1000 °C 退火 10 min, 拉伸速率 10^{-4} s^{-1} 对应的工程应力-应变曲线(a) 和应变硬化率-真应变曲线(b)^[11]

Fig. 7 Engineering stress vs strain (a) and strain hardening rate vs true strain (b) of Fe-10.1Mn-6.3Al-0.26C steel annealed at 700, 800, 900 and 1000 °C for 10 min at a strain rate of 10^{-4} s^{-1} ^[11]

1. 抗拉强度和延伸率随着淬火温度升高而降低^[6]; 回火温度越高, 抗拉强度越低, 总的延伸率随之升高^[13]. 热轧 10Mn4Al 中锰钢选用 QT 工艺: 750 °C 保温 1 h, 水冷, 400 °C 回火 1 h 空冷, 强塑积达到 70.8 GPa·%.

4.3 淬火配分工艺

元素富集对材料性能影响显著, 除了临界退火工艺之外, 还有研究将淬火配分工艺用在中锰钢中. 2003 年, 美国物理冶金学家 Speer 等^[59] 提出淬火配分工艺 (Q&P), 首先奥氏体化初始淬火, 淬到 T_Q 温度 (T_Q 在 $M_s \sim M_f$ 之间), 然后加热到配分温度 T_p (淬火温度或者高于淬火温度) 保温, 之后经水冷, 得到微观结构为低 C 马氏体和富 C 残余

奥氏体的钢. 在之前研究中一直认为在淬火配分过程中, 置换合金元素没有参与配分, 但是 Seo 等^[60] 最近应用原子探针技术证明, 间隙原子 C 和置换原子 Mn、Si 在淬火过程中都参与了配分 (图 8). T_Q 温度对显微结构和性能起决定作用^[61], T_Q 有一个临界值 T_{Qmax} , 低于临界值, 屈服和延伸都比较高, 微观结构是富 C 残余奥氏体和贫 C 的回火一次马氏体; 当高于这个值, 微观组织包括富 C 残余奥氏体, 贫 C 回火一次马氏体和富 C 未回火二次马氏体, 二次马氏体导致强度高、颈缩早和塑性差. 2017 年由东北大学许云波教授与唐钢合作生产了 Q&P 配分连续退火的第三代汽车钢, 并准备投入工业化应用.

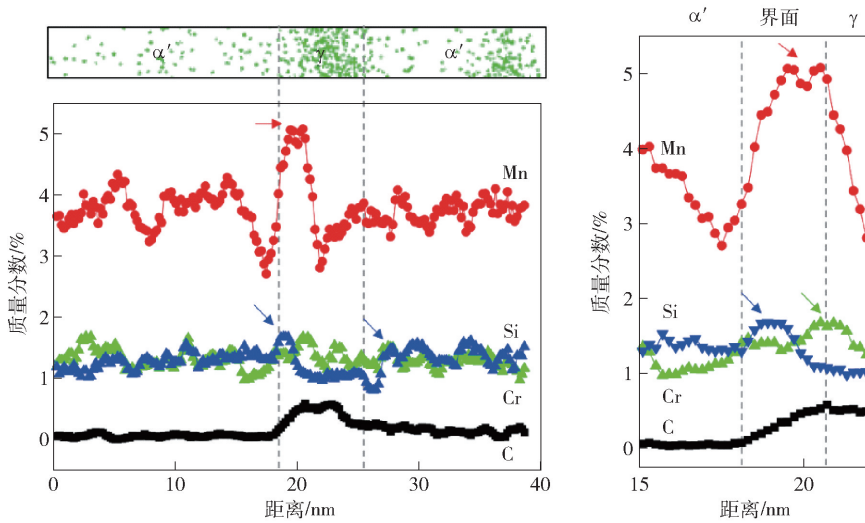


图 8 在 Q&P 中锰钢马氏体板条之间薄膜奥氏体的 Mn, Cr, Si 和 C 元素分布, 右图为 α' 和 γ 界面处放大图 (γ 和 α' 分别代表残余奥氏体和马氏体)^[60]

Fig. 8 Mn, Cr, Si, and C concentration profiles of film-like austenite in Q&P-processed medium Mn steel, the right picture is the magnify of the interface of α' and γ in the left picture (γ and α' represent retained austenite and martensite, respectively)^[60]

5 中锰 TRIP 钢的性能研究

5.1 中锰钢的氢脆

氢存在于钢中, 即使很少量的内部氢存在, 也可能引起材料延迟开裂, 这个现象称为氢脆. 氢脆机制^[62]有: 弱键理论; 氢降低表面能; 氢压理论; 应力诱导氢化物滞后开裂; 以及氢促进局部塑性变形等. 通常钢的强度越高, 氢脆敏感性就越大^[63]. 一般认为, 钢的强度越高, 发生氢致延迟开裂的敏感性就越大. 正处于研发中的中锰钢, 属于第三代先进高强钢, 人们希望其强度大于 1000 MPa 或更高. 可以预想, 它会有比较高的氢脆敏感性, 特别是其中的奥氏体相在发生马氏体相变后, 会继承奥氏体中储存的较多的氢, 很可能作为敏感组织而发生氢脆.

事实也正是如此, 例如, Han 等^[64] 对比研究了

热轧中锰钢条状组织和冷轧粒状组织两种状态的预充氢试样, 发现两种轧制状态的试样均表现出很大的氢致塑性损失和强度损失, 如图 9, 但是冷轧态的损失比热轧态要小一些. 原因是热轧态的裂纹沿原奥氏体晶界扩展, 路径平直, 在断口上表现出一个个“小平面”; 而冷轧态晶粒细小, 裂纹沿晶界扩展时经常改变方向, 或者进入晶粒内部, 路径曲折, 因而抗氢脆性能更好. Wang 等^[54, 65] 对 Fe-9Mn-3Ni-1.4Al 中锰钢的系列研究表明, 经过退火后的试样在马氏体板条界面处含有纳米级薄膜状奥氏体, 未经退火的试样不含奥氏体. 预充氢后的拉伸结果显示, 不含奥氏体的试样 (氢质量分数 0.35×10^{-6}) 在弹性阶段就断裂, 而含薄膜奥氏体的试样 (氢质量分数 1.87×10^{-6}) 在发生了一定的塑性变形后才断裂, 比不含奥氏体的试样抗氢能力强. 这一结果的

启示:一种可能改善板条马氏体钢氢脆性能的策略是通过调整奥氏体的形态和尺寸,设计出在一定范围内具有宽而分散的力学稳定性的纳米薄膜状奥氏体相,有可能实现中锰钢在具有良好的力学性能的同时,也能具有良好的抗氢性能。

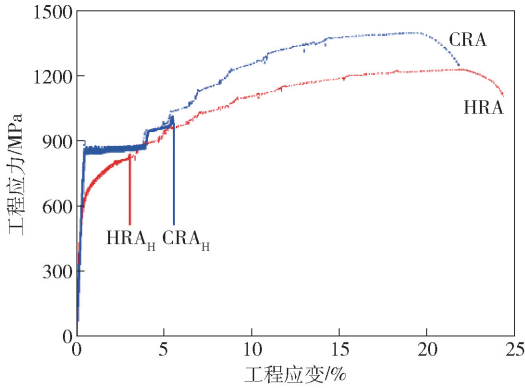


图9 Fe-7Mn-0.1C-0.5Si 热轧空拉(HRA),冷轧空拉(CRA),热轧预充氢(HRAH)和冷轧预充氢(CRAH)工程应力-应变曲线^[64]

Fig. 9 Engineering stress-strain curves of H-uncharged HRA and CRA specimens and H-charged HRAH and CRAH specimens of Fe-7Mn-0.1C-0.5Si medium Mn steel^[64]

Laureys 等^[66]对 TRIP 钢缺口试样氢致裂纹特征进行研究,有限元与实验结合验证了氢致裂纹的区域与缺口的应力区一致,说明 TRIP 钢氢致裂纹主要是应力诱导形成的。目前还没有对中锰钢氢致裂纹萌生和扩展的研究,对 TRIP 钢的氢致裂纹研究只通过扫描电镜观察裂纹在缺口处的扩展,而对开裂原理和裂纹附近的相变未有提及。

对含 Al 元素的 TWIP 钢氢脆研究发现, TWIP 钢中加入 Al 元素能防止变形过程中发生六方马氏体相变,从而提高抗氢脆性能^[42];同时在表面形成氧化铝薄膜,阻碍 H 进入 TWIP 钢内部,铝含量升高脆性区缩小;铝增加 TWIP 钢层错能,减少位错滑移量和位错在晶界的塞积,提高抗氢脆能力^[67]。不同于奥氏体 TWIP 钢,中锰钢为双相结构,除了考虑两相的相互作用,还要考虑在变形过程中相变引入马氏体的影响,因此对含 Al 中锰钢氢脆的研究还有很大空间。

有研究^[28]认为中锰钢中纳米碳化钒析出相能增强抗氢致延迟开裂的能力,但是并未展开具体分析。中锰钢做汽车的 A B 柱,防撞梁等需要进行冲压,中锰钢的高强塑使其冲压后能形成组织均匀晶粒细化的马氏体^[4],而关于冲压后的中锰钢服役性能的研究还是空白。

以往研究的高强钢的氢致开裂规律:门槛应力

与氢浓度的对数成线性关系。但是这些高强钢变形过程都不发生相变,而中锰钢在形变时会发生相变,这可能导致上述规律不再适用,需要进行深入研究后得出。

罩式退火的 7Mn 冷轧钢板(M7B),拉伸曲线存在明显的平台屈服现象(即吕德斯应变),预充氢不同时间($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液中进行预充氢,充氢时间分别为 3、8 和 24 h,充氢电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,为了保证氢在材料中分布均匀,再在室温条件下放置 24 h)后的慢应变速率(应变速率是 $1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$)拉伸曲线(图 10)显示,除了屈服平台依旧存在且上屈服点强度还略微升高外,拉伸过程几乎没有加工硬化过程,断裂强度和延伸率均比未充氢试样低了很多。

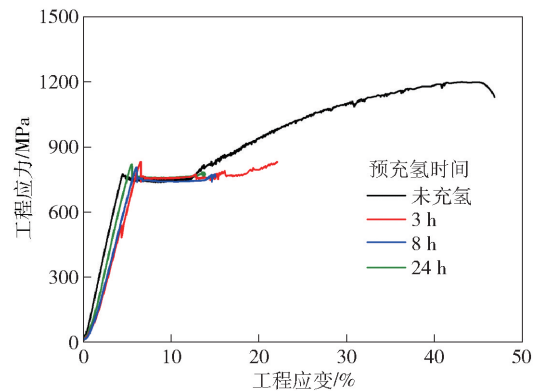


图10 中锰钢 M7B 预充氢慢拉伸应力-应变曲线(十字头位移)图

Fig. 10 Engineering stress-strain curves (crosshead displacement) of H-charged M7B

强度损失率为:

$$R_{\text{HE}} = (1 - \sigma_{\text{H}} / \sigma_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, σ_0 和 σ_{H} 分别表示空拉的抗拉强度和含氢环境慢拉伸的抗拉强度。

延伸率损失率:

$$R_{\text{HE}'} = (1 - \delta_{\text{H}} / \delta_0) \times 100\% \quad (3)$$

式中, δ_0 和 δ_{H} 分别表示空拉和含氢环境拉伸的延伸率。

例如,对预充氢 3 h 的试样,以强度损失率 R_{HE} 和延伸率损失率 $R_{\text{HE}'}$ 表示的氢脆敏感性分别为 26% 和 61%。而预充氢 24 h 的试样,强度损失率和延伸率损失率为 37% 和 84%,可见预充氢时间越久,塑性损失越大。

动态充氢恒载荷实验研究材料的延迟开裂敏感性,可以得到材料应力-断裂时间曲线,并利用临界应力 σ_c 或断裂时间 t_c 对其性能进行定量可靠的评价。采用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4 + 0.22 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸作为

充氢溶液,充氢电流密度为 $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,对试样进行不同程度预变形(应变量:0, 0.05, 0.15)处理,选定不同恒定载荷进行拉伸实验,考虑到实验周期和准确性,截止时间选择为 200 h. 材料的氢致延迟开裂门槛应力值 σ_{HIC} 为:

$$\sigma_{\text{HIC}} = (\sigma_y + \sigma_n)/2, (\sigma_y - \sigma_n) \leq 0.1(\sigma_y + \sigma_n) \quad (4)$$

式中, σ_y 是在截止时间内发生断裂的最小外加载荷, σ_n 是在规定时间内不发生断裂的最大载荷. 在未施加预应变时,如图 11 所示, M7B 的归一化门槛应力值 σ/σ_0 (σ 是加载的载荷, σ_0 空拉抗拉强度) 为 0.62, 门槛应力值为 626 MPa, 经过长时间罩式炉退火, 内部缺陷得到回复, C 和 Mn 元素经过长时间扩散, 奥氏体稳定性得到提升, 因此表现较好的抗延迟断裂性能. 但是经过 0.05 和 0.15 的预应变处理, M7B 的归一化门槛应力值急剧下降如表 2, 0.15 预应变的时候门槛应力降到 153 MPa.

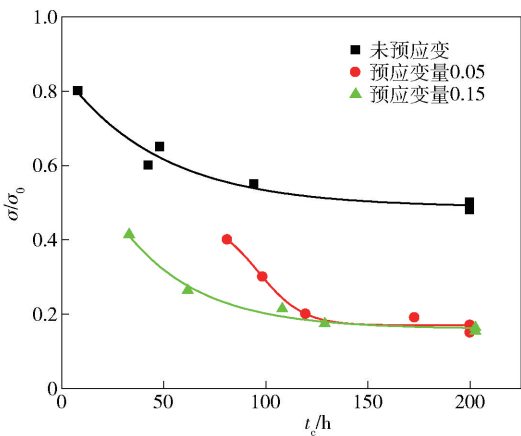


图 11 M7B 钢在不同预应变条件下 σ/σ_0 与 t_c 关系曲线

Fig. 11 M7B with different pre-strain degrees σ/σ_0 vs t_c

表 2 M7B 钢在不同预应变条件下应力门槛值与临界氢浓度关系

Table 2 Stress threshold vs critical H concentration of M7B under different pre-strain degrees

预应变变量	残奥体积分数/%	归一化门槛应力值, σ/σ_0	门槛应力, $\sigma_{\text{HIC}}/\text{MPa}$	门槛应力下氢质量分数, $C_0/10^{-6}$
0	23.2	0.62	626	255.2
0.05	12.2	0.18	184	102.1
0.15	7.2	0.16	153	75.4

中锰钢的初始态动态充氢恒载荷的门槛值并不低, 但是慢拉伸的结果显示氢脆指数很高, 貌似两种表征方法之间的结果不统一. 然而, 当试样进行了一定的预变形后, 再进行恒载荷实验, 门槛值大大降低, 说明奥氏体相变后, 材料的氢脆敏感性大大增加.

总体来说, 关于中锰钢的氢脆性能, 目前的研究较少, 而关于其氢脆机制的探讨就更少. 因此对这种含有相当大比例奥氏体相的钢, 其氢脆机理与以往以马氏体组织为主的高强钢有何不同, 目前还不清楚, 是哪种或哪几种机制起作用需要今后的研究来证实.

5.2 冷轧中锰钢变形过程中的吕德斯应变和 PLC 效应

吕德斯带产生的原因: 位错被 C、N 等原子钉扎形成科垂耳气团, 需要较大的力挣脱气团束缚, 应力跌落, 在应力-应变曲线上出现上下屈服点和应力平台. 宏观上会引起材料表面起伏不平, 影响后续的电镀甚至引起材料过早断裂. 应力-应变曲线上出现反复跌落呈现锯齿状的起伏, 并在试样表面形成变形带, 该现象被称为 Portevin-Le Chatelier 效应, 简称 PLC 效应. 关于 PLC 效应, 普遍接受的观点是运动的位错与溶质原子的交互作用, 钉扎和脱钉扎过程以重复的方式发生, 在应力-应变曲线上出现锯齿流变, 即动态应变时效. 动态应变时效会提高材料的强度, 但是塑性不稳定, 也可能出现提前颈缩^[68]或蓝脆现象. 吕德斯带(如图 9 中 CRA 曲线的屈服平台段)和 PLC 带(如图 9 中 CRA 和 HRA 曲线的锯齿上升段)都是塑性失稳现象, 在受力过程中力学性能出现的巨大的改变均可能影响成型和使用过程. 对比冷轧态和热轧态中锰钢^[32]的拉伸曲线分析发现热轧态中锰钢是连续屈服, 冷轧态会出现屈服点延伸, 即吕德斯带. 温轧后得到双相中锰钢^[9], 拉伸曲线也可见吕德斯带和明显的 PLC 效应, 而轧制前曲线只有 PLC 效应未见明显吕德斯带. 对中锰钢变形过程中的 PLC 效应的研究目前还比较少, 机理尚不明确. Wang 等^[27]通过红外热像方法和 X 射线衍射证实在冷轧退火中锰钢吕德斯带中存在马氏体相变, 而 PLC 带中却几乎没有相变发生; 然而, Sun 等通过原位磁感应结合 X 射线衍射发现 Fe-0.2C-10.3Mn-2.9Al 冷轧退火中锰钢^[23]不连续相变诱导马氏体相变机制与 PLC 带有关, 也就是马氏体在 PLC 带中形成. TRIP 效应与吕德斯带、PLC 带的关系还存在分歧, 仍需要进一步探究.

5.3 抗腐蚀能力

低铝中锰钢易被腐蚀, 因此在后续生产过程中需要进行镀锌处理弥补这一缺陷. 工业采用热浸镀锌^[69], 中锰钢中含有锰元素, 在退火时保护气氛中的氧对钢中的 Mn 选择性氧化. 露点温度高时表面的氧化锰颗粒镀锌效果差. 而钢中加入 Al 同时降低露点温度, 表面形成较薄的氧化铝薄膜, 利于热镀

锌,这也是 Al 元素在中锰钢汽车部件中成为必备元素的原因之一. 因此,提高镀锌效果除了控制炉内保护气,还要选择一个最佳的 Mn 和 Al 比例.

6 层错能与奥氏体稳定性

中锰钢形变过程最重要的就是奥氏体变形机制. 奥氏体的稳定性与奥氏体尺寸、形貌、化学成分等有关. 在纯奥氏体组织的高锰 TWIP 钢的研究中发现,奥氏体的形变模式与层错能(SFE)有关,SFE 由低到高,奥氏体的形变由马氏体相变(即 TRIP 效应)、 α' 马氏体相变、孪晶形变(即 TWIP 效应)直至发生位错滑移. 一般认为,当 $SFE < 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,主要发生 TRIP 效应;当 SFE 处于 $20 \sim 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,主要为 TWIP 效应;当 $SFE > 50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 时,主要发生位错滑移^[70]. 层错能与化学成分、晶粒大小、温度等有关,对高锰钢中的 Al 和 Si 研究发现,Al 会提高奥氏体的层错能和晶格常数,Si 会降低层错能^[71]. Fe-Mn 二元体系溶质模型计算发现 Mn 对合金 SFE 的影响如图 12^[72],在 Mn 质量分数约为 13% 处有极小值. 一般说来,中锰钢 Mn 质量分数为 3% ~ 12%^[2],在此范围内,层错能基本处于随 Mn 含量增加而降低的阶段. 剪切带会以 ϵ -马氏体、形变孪晶或密集(layer slip)形式存在,层错能降低引起剪切带形成速率升高,剪切带交叉可作为马氏体的形核点^[73],会促使 TRIP 效应活跃. 已发表的文献中,层错能计算针对的对象主要为纯奥氏体结构,到目前为止还没有针对含有奥氏体相的双相或多相结构的计算模型,已发表的涉及到层错能的关于中锰钢的文献很少,如麦吉尔大学的文章^[74-75],研究结果尚不具备一般普遍的指导性. 因此,未来若要借

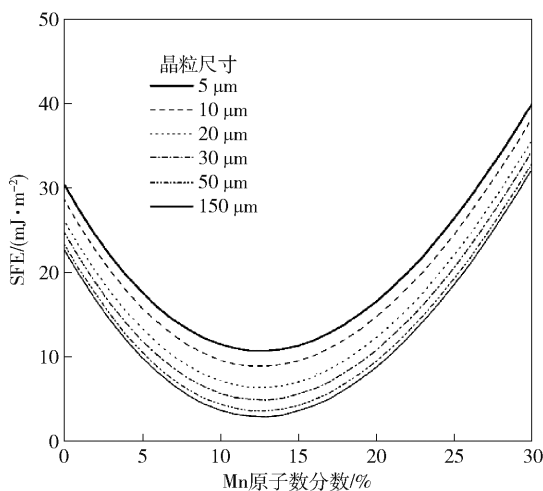


图 12 Mn 含量与晶粒尺寸对 Fe-Mn 合金层错能的影响^[72]

Fig. 12 Variation of the SFE of γ with Mn content in Fe-Mn alloys having different austenite grain sizes^[72]

助层错能这一概念预测中锰钢的变形,多相结构层错能的建模需要开发. 也许,将来有可能借鉴“TWIP 钢中用 SFE 判断形变模式”这一判据,预测中锰钢的相变或形变.

Han 等^[76]通过不同奥氏体化温度淬火得到不同尺寸的奥氏体、马氏体板条束. 奥氏体化温度越高,退火前晶粒尺寸越大,退火后残余奥氏体体积越小,奥氏体中 Mn 和 C 的含量高,TRIP 效应被弱化,抗拉强度越低,延伸率因为颈缩延迟而升高.

同时可通过 M_s (马氏体转变温度) 点来衡量奥氏体的稳定性,升高 C、Mn 或 Si 的含量,降低 Al 含量或细化晶粒可以降低 M_s 点,提高奥氏体稳定性^[77].

7 结论与展望

本文总结了国内外中锰钢的研究现状,在对已发表的文献中有关中锰钢的成分设计、热处理工艺、组织性能调控等进行汇总整理的基础上,对 Mn 和 Al 两个主要合金元素对强度、延伸率、奥氏体体积分数和强塑积的影响进行了分析. 发现在 Mn 质量分数 5% ~ 12% 范围内,除了奥氏体体积分数随 Mn 含量增加呈增加趋势外,强度、延伸率和强塑积均没有明显的依赖关系. Al 质量分数为 3% ~ 4% 时可以获得较大的延伸率,在 3% ~ 6% 范围内抗拉强度随 Al 含量的增加明显降低,奥氏体体积分数变化不明显;而强塑积随 Al 含量的变化似乎与延伸率的变化趋势更加相近,表明中锰钢的强塑积更多地依赖延伸率而不是强度.

中锰钢应用在汽车制造中需要有优异的强塑积,延伸率对强塑积的影响更大,因而可以通过调整 Mn、Al 等元素的含量,设计最合适的热处理工艺路线,得到最佳奥氏体体积分数,使相组织均匀细化,实现塑性好、强度高的目标.

对不同成分的中锰钢的微观组织给予了详细的介绍,有限的现有研究表明,经过冷轧的中锰钢的氢脆敏感性比热轧态低;含有纳米级薄膜状奥氏体相的中锰钢抗氢脆性能有很大改善.

现在通过不同工艺得到很多不同成分中锰钢的性能已基本能够符合汽车零部件的生产需求. 但从实验阶段进入工业批量生产还面临着很多问题,对服役性能的研究还比较匮乏,大炉冶炼过程中合金元素的控制、轧制过程中的均匀性、热处理过程中的脱碳问题、加工过程中的表面质量等都需要大量实验支撑,为了促进中锰钢的应用,对于用户使用技术还需要进行深入的研究,如成形特性、焊接开裂、涂

装工艺,特别是服役过程中有可能发生的延迟开裂等,中锰钢大规模推广应用前必须要进行系统的研究和全面的认知. 为提高中锰钢延迟开裂性能,可以提高具有大的氢溶解度和慢的扩散系数的奥氏体相的体积分数,并调控奥氏体相的形貌和分布,尽可能以纳米级薄膜状形态存在于马氏体板条界,使其成为氢扩散的一道屏障,从而阻止氢的富集,提高抗氢性能. 控制中锰钢的塑性变形和成形性,可通过调控奥氏体相内元素分布改善其稳定性. 另外,对处于多相组织中的奥氏体相的层错能计算和形变预报模型的研究,有可能会成为中锰钢不同于其他超高强度马氏体钢的一个方向,如是,则可以通过计算反过来指导临界退火等工艺参数的选择,凭借材料基因工程计算、实验和数据库的融合,实现中锰钢的高效研发.

参 考 文 献

- [1] Grässel O, Krüger L, Frommeyer G, et al. High strength Fe-Mn-(Al, Si) TRIP/TWIP steels development-properties-application. *Int J Plast*, 2000, 16(10-11): 1391
- [2] Lee Y K, Han J. Current opinion in medium manganese steel. *Mater Sci Technol*, 2015, 31(7): 843
- [3] Cai M H, Zhu W J, Stanford N, et al. Dependence of deformation behavior on grain size and strain rate in an ultrahigh strength-ductile Mn-based TRIP alloy. *Mater Sci Eng A*, 2016, 653: 35
- [4] Wang C, Cao W Q, Shi J, et al. Deformation microstructures and strengthening mechanisms of an ultrafine grained duplex medium-Mn steel. *Mater Sci Eng A*, 2013, 562: 89
- [5] Cai Z H, Ding H, Xue X, et al. Significance of control of austenite stability and three-stage work-hardening behavior of an ultrahigh strength-high ductility combination transformation-induced plasticity steel. *Scripta Mater*, 2013, 68(11): 865
- [6] Cai Z H, Cai B, Ding H, et al. Microstructure and deformation behavior of the hot-rolled medium manganese steels with varying aluminum-content. *Mater Sci Eng A*, 2016, 676: 263
- [7] Park S J, Hwang B, Lee K H, et al. Microstructure and tensile behavior of duplex low-density steel containing 5mass% aluminum. *Scripta Mater*, 2013, 68(6): 365
- [8] Cai Z H, Ding H, Xue X, et al. Microstructural evolution and mechanical properties of hot-rolled 11% manganese TRIP steel. *Mater Sci Eng A*, 2013, 560: 388
- [9] Zhang R, Cao W Q, Peng Z J, et al. Intercritical rolling induced ultrafine microstructure and excellent mechanical properties of the medium-Mn steel. *Mater Sci Eng A*, 2013, 583: 84
- [10] Xu H F, Zhao J, Cao W Q, et al. Heat treatment effects on the microstructure and mechanical properties of a medium manganese steel (0.2C-5Mn). *Mater Sci Eng A*, 2012, 532: 435
- [11] Lee C Y, Jeong J, Han J, et al. Coupled strengthening in a medium manganese lightweight steel with an inhomogeneously grained structure of austenite. *Acta Mater*, 2015, 84: 1
- [12] Cao W Q, Wang C, Shi J, et al. Microstructure and mechanical properties of Fe-0.2C-5Mn steel processed by ART-annealing. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(22-23): 6661
- [13] Cai Z H, Ding H, Kamoutsi H, et al. Interplay between deformation behavior and mechanical properties of intercritically annealed and tempered medium-manganese transformation-induced plasticity steel. *Mater Sci Eng A*, 2016, 654: 359
- [14] Lee S, De Cooman B C. Tensile behavior of intercritically annealed ultra-fine grained 8% Mn multi-phase steel. *Steel Res Int*, 2015, 86(10): 1170
- [15] Heo Y U, Suh D W, Lee H C. Fabrication of an ultrafine-grained structure by a compositional pinning technique. *Acta Mater*, 2014, 77: 236
- [16] Li Z C, Ding H, Cai Z H. Mechanical properties and austenite stability in hot-rolled 0.2C-1.6/3.2Al-6Mn-Fe TRIP steel. *Mater Sci Eng A*, 2015, 639: 559
- [17] Li Z C, Ding H, Misra R D K, et al. Deformation behavior in cold-rolled medium-manganese TRIP steel and effect of pre-strain on the Lüders bands. *Mater Sci Eng A*, 2017, 679: 230
- [18] Zhao X M, Shen Y F, Qiu L N, et al. Effects of intercritical annealing temperature on mechanical properties of Fe-7.9Mn-0.14Si-0.05Al-0.07C steel. *Materials*, 2014, 7(12): 7891
- [19] Hanamura T, Torizuka S, Sunahara A, et al. Excellent total mechanical-properties-balance of 5% Mn, 30000 MPa% steel. *ISIJ Int*, 2011, 51(4): 685
- [20] Cai Z H, Ding H, Misra R D K, et al. Austenite stability and deformation behavior in a cold-rolled transformation-induced plasticity steel with medium manganese content. *Acta Mater*, 2015, 84: 229
- [21] Cai M H, Li Z, Chao Q, et al. A novel Mo and Nb microalloyed medium Mn TRIP steel with maximal ultimate strength and moderate ductility. *Metall Mater Trans A*, 2014, 45(12): 5624
- [22] Xu Y B, Hu Z P, Zou Y, et al. Effect of two-step intercritical annealing on microstructure and mechanical properties of hot-rolled medium manganese TRIP steel containing δ -ferrite. *Mater Sci Eng A*, 2017, 688: 40
- [23] Sun B H, Vanderesse N, Fazeli F, et al. Discontinuous strain-induced martensite transformation related to the Portevin-Le Chatelier effect in a medium manganese steel. *Scripta Mater*, 2017, 133: 9
- [24] Shao C W, Hui W J, Zhang Y J, et al. Microstructure and mechanical properties of hot-rolled medium-Mn steel containing 3% aluminum. *Mater Sci Eng A*, 2017, 682: 45
- [25] Lee S, Lee K, De Cooman B C. Observation of the TWIP + TRIP plasticity-enhancement mechanism in Al-added 6 wt pct medium Mn steel. *Metall Mater Trans A*, 2015, 46(6): 2356
- [26] Hu J, Cao W Q, Wang C Y, et al. Phase transformation behavior of cold rolled 0.1C-5Mn steel during heating process studied by differential scanning calorimetry. *Mater Sci Eng A*, 2015, 636: 108
- [27] Wang X G, Wang L, Huang M X. Kinematic and thermal characteristics of Lüders and Portevin-Le Chatelier bands in a medium

- Mn transformation-induced plasticity steel. *Acta Mater*, 2017, 124: 17
- [28] He B B, Hu B, Yen H W, et al. High dislocation density-induced large ductility in deformed and partitioned steels. *Science*, 2017, 357(6355): 1029
- [29] Wang M M, Tasan C C, Ponge D, et al. Nanolaminate transformation-induced plasticity-twinning-induced plasticity steel with dynamic strain partitioning and enhanced damage resistance. *Acta Mater*, 2015, 85: 216
- [30] Han J, Lee S J, Jung J G, et al. The effects of the initial martensite microstructure on the microstructure and tensile properties of intercritically annealed Fe-9Mn-0.05C steel. *Acta Mater*, 2014, 78: 369
- [31] da Silva A K, Leyson G, Kuzmina M, et al. Confined chemical and structural states at dislocations in Fe-9wt% Mn steels: a correlative TEM-atom probe study combined with multiscale modeling. *Acta Mater*, 2017, 124: 305
- [32] Latypov M I, Shin S, De Cooman B C, et al. Micromechanical finite element analysis of strain partitioning in multiphase medium manganese TWIP + TRIP steel. *Acta Mater*, 2016, 108: 219
- [33] Han J, da Silva A K, Ponge D, et al. The effects of prior austenite grain boundaries and microstructural morphology on the impact toughness of intercritically annealed medium Mn steel. *Acta Mater*, 2017, 122: 199
- [34] Kuzmina M, Herbig M, Ponge D, et al. Linear complexions: Confined chemical and structural states at dislocations. *Science*, 2015, 349(6252): 1080
- [35] Kuzmina M, Ponge D, Raabe D. Grain boundary segregation engineering and austenite reversion turn embrittlement into toughness: example of a 9 wt.% medium Mn steel. *Acta Mater*, 2015, 86: 182
- [36] Chin K G, Kang C Y, Shin S Y, et al. Effects of Al addition on deformation and fracture mechanisms in two high manganese TWIP steels. *Mater Sci Eng A*, 2011, 528(6): 2922
- [37] Ryu J H, Kim S K, Lee C S, et al. Effect of aluminium on hydrogen-induced fracture behaviour in austenitic Fe-Mn-C steel. *Proc R Soc A*, 2013, 469(2149): 20120458
- [38] Hong S, Shin S Y, Kim H S, et al. Effects of aluminum addition on tensile and cup forming properties of three twinning induced plasticity steels. *Metall Mater Trans A*, 2012, 43(6): 1870
- [39] Dieudonné T, Marchetti L, Wery M, et al. Role of copper and aluminum on the corrosion behavior of austenitic Fe-Mn-C TWIP steels in aqueous solutions and the related hydrogen absorption. *Corros Sci*, 2014, 83: 234
- [40] Park I J, Jeong K H, Jung J G, et al. The mechanism of enhanced resistance to the hydrogen delayed fracture in Al-added Fe-18Mn-0.6C twinning-induced plasticity steels. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37(12): 9925
- [41] Chun Y S, Park K T, Lee C S. Delayed static failure of twinning-induced plasticity steels. *Scripta Mater*, 2012, 66(12): 960
- [42] Ryu J H. *Hydrogen Embrittlement in TRIP and TWIP Steel* [Dissertation]. Pohang: Pohang University of Science and Technology, 2012
- [43] Leslie W C, Rauch G C. Precipitation of carbides in low-carbon Fe-Al-C alloys. *Metall Trans A*, 1978, 9(3): 343
- [44] Suh D W, Park S J, Lee T H, et al. Influence of Al on the microstructural evolution and mechanical behavior of low-carbon, manganese transformation-induced-plasticity steel. *Metall Mater Trans A*, 2010, 41(2): 397
- [45] Ryu J H, Kim D I, Kim H S, et al. Strain partitioning and mechanical stability of retained austenite. *Scripta Mater*, 2010, 63(3): 297
- [46] Yang F, Luo H W, Hu C D, et al. Effects of intercritical annealing process on microstructures and tensile properties of cold-rolled 7Mn steel. *Mater Sci Eng A*, 2017, 685: 115
- [47] Lee S, Estrin Y, De Cooman B C. Constitutive modeling of the mechanical properties of V-added medium manganese TRIP steel. *Metall Mater Trans A*, 2013, 44(7): 3136
- [48] Wu Y X. *Research of Low Cycle Fatigue and Delayed Fracture Behavior of TWIP Steel* [Dissertation]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015
(吴彦欣. TWIP 钢的疲劳行为及延迟断裂研究 [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2015)
- [49] Miller R L. Ultrafine-grained microstructures and mechanical properties of alloy steels. *Metall Trans*, 1972, 3(4): 905
- [50] Chen J, Lü M Y, Liu Z Y, et al. Combination of ductility and toughness by the design of fine ferrite/tempered martensite-austenite microstructure in a low carbon medium manganese alloyed steel plate. *Mater Sci Eng A*, 2015, 648: 51
- [51] Li Z C, Ding H, Misra R D K, et al. Microstructure-mechanical property relationship and austenite stability in medium-Mn TRIP steels: The effect of austenite-reverted transformation and quenching-tempering treatments. *Mater Sci Eng A*, 2017, 682: 211
- [52] Sun B H, Fazeli F, Scott C, et al. Critical role of strain partitioning and deformation twinning on cracking phenomenon occurring during cold rolling of two duplex medium manganese steels. *Scripta Mater*, 2017, 130: 49
- [53] Gibbs P J, De Moor E, Merwin M J, et al. Austenite stability effects on tensile behavior of manganese-enriched-austenite transformation-induced plasticity steel. *Metall Mater Trans A*, 2011, 42(12): 3691
- [54] Wang M M, Tasan C C, Ponge D, et al. Smaller is less stable: Size effects on twinning vs. transformation of reverted austenite in TRIP-maraging steels. *Acta Mater*, 2014, 79: 268
- [55] Nakada N, Mizutani K, Tsuchiyama T, et al. Difference in transformation behavior between ferrite and austenite formations in medium manganese steel. *Acta Mater*, 2014, 65: 251
- [56] Han J, Lee Y K. The effects of the heating rate on the reverse transformation mechanism and the phase stability of reverted austenite in medium Mn steels. *Acta Mater*, 2014, 67: 354
- [57] Gibbs P J, De Cooman B C, Brown D W, et al. Strain partitioning in ultra-fine grained medium-manganese transformation induced plasticity steel. *Mater Sci Eng A*, 2014, 609: 323
- [58] Luo L B, Li W, Wang L, et al. Tensile behaviors and deforma-

- tion mechanism of a medium Mn-TRIP steel at different temperatures. *Mater Sci Eng A*, 2017, 682: 698
- [59] Speer J, Matlock D K, De Cooman B C, et al. Carbon partitioning into austenite after martensite transformation. *Acta Mater*, 2003, 51, 2611
- [60] Seo E J, Cho L, De Cooman B C. Kinetics of the partitioning of carbon and substitutional alloying elements during quenching and partitioning (Q&P) processing of medium Mn steel. *Acta Mater*, 2016, 107: 354
- [61] Seo E J, Cho L, Estrin Y, et al. Microstructure-mechanical properties relationships for quenching and partitioning (Q&P) processed steel. *Acta Mater*, 2016, 113: 124
- [62] Chu W Y, Qiao L J, Li J X, et al. *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion*. Beijing: Science Press, 2013
(褚武扬, 乔利杰, 李金许, 等. 氢脆和应力腐蚀. 北京: 科学出版社, 2013)
- [63] Liu Q L, Zhou Q J, Venezuela J, et al. Hydrogen influence on some advanced high-strength steels. *Corros Sci*, 2017, 125: 114
- [64] Han J, Nam J H, Lee Y K. The mechanism of hydrogen embrittlement in intercritically annealed medium Mn TRIP steel. *Acta Mater*, 2016, 113: 1
- [65] Wang M M, Tasan C C, Koyama M, et al. Enhancing hydrogen embrittlement resistance of lath martensite by introducing nanofilms of interlath austenite. *Metall Mater Trans A*, 2015, 46(9): 3797
- [66] Laureys A, Depover T, Petrov R, et al. Characterization of hydrogen induced cracking in TRIP-assisted steels. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, 40(47): 16901
- [67] Dieudonné T, Marchetti L, Wery M, et al. Role of copper and aluminum additions on the hydrogen embrittlement susceptibility of austenitic Fe-Mn-C TWIP steels. *Corros Sci*, 2014, 82: 218
- [68] Callahan M, Hubert O, Hild F, et al. Coincidence of strain-induced TRIP and propagative PLC bands in medium Mn steels. *Mater Sci Eng A*, 2017, 704: 391
- [69] Jeong T K, Jung G, Lee K, et al. Selective oxidation of Al rich Fe-Mn-Al-C low density steels. *Mater Sci Technol*, 2014, 30(14): 1805
- [70] Choi J Y, Hwang S W, Park K T. Twinning-induced plasticity aided high ductile duplex stainless steel. *Metall Mater Trans A*, 2013, 44(2): 597
- [71] Lehnhoff G R, Findley K O, De Cooman B C. The influence of silicon and aluminum alloying on the lattice parameter and stacking fault energy of austenitic steel. *Scripta Mater*, 2014, 92: 19
- [72] Lee Y K, Choi C. Driving force for $\gamma \rightarrow \epsilon$, martensitic transformation and stacking fault energy of γ in Fe-Mn binary system. *Metall Mater Trans A*, 2000, 31(2): 355
- [73] Olson G B, Cohen M. Kinetics of strain-induced martensitic nucleation. *Metall Trans A*, 1975, 6(4): 791
- [74] Aydin H, Jung I H, Essadiqi E, et al. Twinning and tripping in 10% Mn steels. *Mater Sci Eng A*, 2014, 591: 90
- [75] Aydin H, Essadiqi E, Jung I H, et al. Development of 3rd generation AHSS with medium Mn content alloying compositions. *Mater Sci Eng A*, 2013, 564: 501
- [76] Han J, Lee S J, Lee C Y, et al. The size effect of initial martensite constituents on the microstructure and tensile properties of intercritically annealed Fe-9Mn-0.05C steel. *Mater Sci Eng A*, 2015, 633: 9
- [77] Zou Y, Xu Y B, Hu Z P, et al. Austenite stability and its effect on the toughness of a high strength ultra-low carbon medium manganese steel plate. *Mater Sci Eng A*, 2016, 675: 153