

Ti 微合金化对 3.5Ni 钢低温韧性的影响

李建华^{1, 2}, 吴开明¹, 邱金鳌¹

(1. 武汉科技大学国际钢铁研究院, 湖北 武汉, 430081; 2. 武汉钢铁(集团)公司研究院, 湖北 武汉, 430080)

摘要:利用光学显微镜和透射电镜观察不同 Ti 含量 3.5Ni 钢试样的组织及析出物, 并通过测定其 $-80 \sim -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的夏比冲击功来研究 Ti 微合金化对 3.5Ni 钢低温韧性的影响。结果表明, 与 0.042Ti 试样相比, 0.079Ti 试样在热轧态和正火+回火态时晶粒大小相同, 但其热轧态组织中珠光体细化, 且正火+回火态组织中 TiN 数量增多, 平均尺寸约为 150 nm; 正火+回火处理后, 0.079 Ti 试样在 $-80 \sim -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的夏比冲击功为 233~23 J, 均低于 0.042Ti 试样相应值(234~66 J); 对于正火+回火态试样, 较粗大 TiN 粒子的析出是造成其低温韧性降低的主要原因。

关键词:3.5Ni 钢; Ti 微合金化; 珠光体; TiN; 低温韧性

中图分类号:TG111; TG142 **文献标志码:**A **文章编号:**1674-3644(2012)03-0169-05

3.5Ni 钢是一种低温压力容器用钢, 工作温度为 $-80 \sim -101\text{ }^{\circ}\text{C}$, 因其制造成本低、力学性能优良, 被广泛应用于能源、化工等行业^[1]。但 3.5Ni 钢在低于转变温度或脆性状态下使用时, 在较低应力作用下即会发生脆性破坏。因此, 对于低温钢, 除要求一定的强度外, 还要求有足够的低温韧性。低温韧性是衡量 3.5Ni 低温钢性能的重要指标。

在降低碳含量的前提下, 通常需要在钢中加入一定量的微合金元素, 利用微合金元素在钢中的晶粒细化和沉淀强化作用, 实现其强韧性的良好配合^[2]。与 Nb 和 V 微合金化相比, Ti 微合金化的应用相对较少^[3], 其主要原因有: ① Ti 的性质活泼, 易与钢中的 O、S 和 N 等杂质元素结合形成尺寸较大的化合物, 它们既不能细化晶粒, 也不能起到沉淀强化作用, 故钢中 O、S 和 N 元素含量波动即会导致产品性能波动; ② TiC 的析出对温度和冷却速度较敏感, 容易造成钢板不同部位力学性能的波动。然而, 钛铁价格相对低廉, 采用

Ti 微合金化能大幅降低生产成本, 同时在焊接过程中细小的 TiN 粒子可以阻止焊接热影响区晶粒的粗化, 降低材料的韧性损失^[4]。本文通过分析 Ti 微合金化 3.5Ni 低温钢热轧态试样的组织变化和正火+回火态试样的微观组织结构以及第二相的析出行为, 测定其不同温度下的冲击功, 来研究 Ti 对 3.5Ni 钢低温韧性的影响, 以期 Ti 微合金化 3.5Ni 低温钢的研制提供参考。

1 实验

试验钢采用含基本成分的 3.5Ni 钢, 调节其中 Ti 元素的含量, 利用工业纯铁冶炼、轧制而成, 其工艺流程为: 50 kg 真空感应电炉冶炼→铸锭→铸锭于 $1\ 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 均热→在 500 mm 两辊轧机上进行奥氏体再结晶和未再结晶轧制→快冷至 A_{r1} 温度→空冷。钢板厚度为 14 mm, 化学成分如表 1 所示。对钢板进行正火+回火热处理, 正火温度为 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 15 min; 回火温度为 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$, 保温 25 min。

表 1 试验钢的化学成分 ($w_B/\%$)

Table 1 Chemical compositions of testing steels

试样	C	Si	Mn	S	P	Cu	Ni	Mo	Als	Ti	Nb	N
0.042Ti	0.038	0.060	0.670	0.002	0.007	0.200	3.510	0.060	0.020	0.042	0.025	0.003
0.079Ti	0.040	0.040	0.680	0.002	0.006	0.200	3.470	0.070	0.019	0.079	0.028	0.003

收稿日期: 2011-10-31

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50734004)。

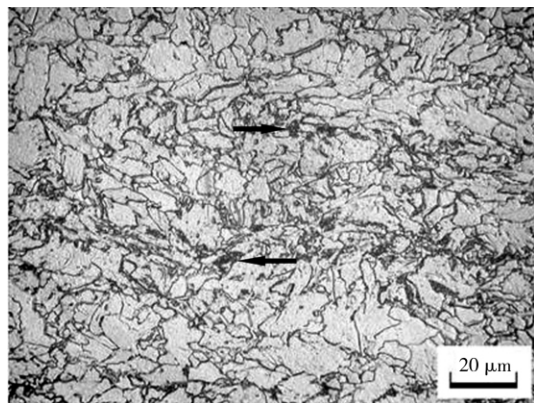
作者简介: 李建华(1966-), 男, 武汉科技大学博士, 武汉钢铁(集团)公司研究院教授级高级工程师。E-mail: jianhua-li@163.com

通讯作者: 吴开明(1966-), 男, 武汉科技大学教授, 博士生导师。E-mail: wukaiming2000@yahoo.com

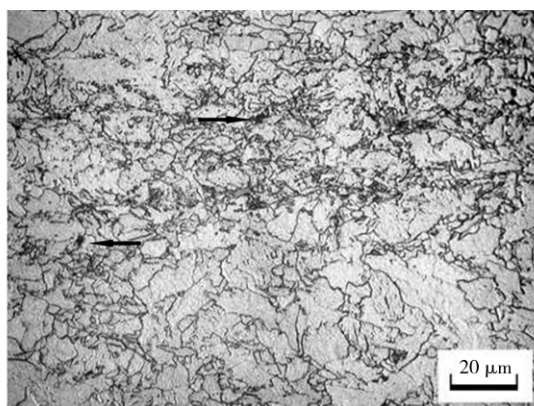
采用 Olympus PME3-3 光学显微镜观察热处理后试样的组织(珠光体量用珠光体团数目与观察到的显微区域面积的百分比表示);采用 Tecnai G2 F20 S-TWIN 场发射透射电镜(TEM)及能谱仪(EDS)观察析出相和分析析出物的成分;采用 WE-60 液压万能试验机和 JB-30B 冲击试验机分别对试样进行室温拉伸试验和低温冲击试验,冲击温度为 $-80\sim-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与分析

图1为热轧态时两种试样的光学显微组织。由图1中可以看出,两种热轧态试样的组织均为贝氏体+铁素体+珠光体;不同Ti含量试样的平均晶粒尺寸大小相当,晶粒度均为10级;Ti含量较高时,试样中珠光体(黑色箭头标记)的数量减少,试样中珠光体组织细化。计算可得0.042Ti和0.079Ti试样中珠光体量分别为 2.26×10^{-3} 个/ μm^2 和 5.65×10^{-4} 个/ μm^2 。



(a)0.042Ti 试样

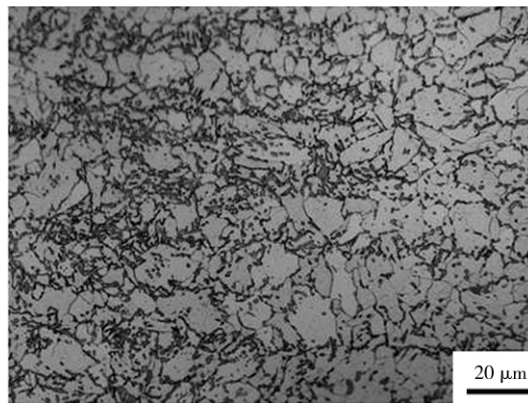


(b)0.079Ti 试样

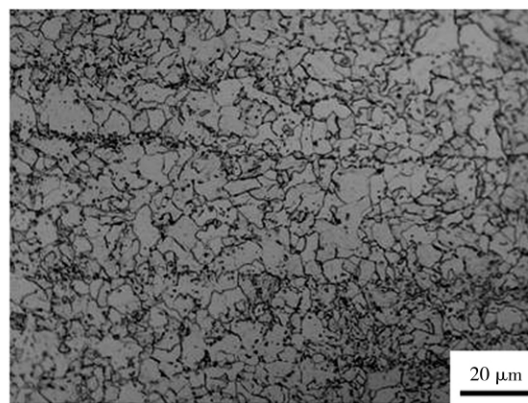
图1 热轧态试样的光学显微组织

Fig.1 Optical microstructure of the as-rolled steels

图2所示为正火+回火后两种试样的光学显微组织。由图2中可以看出,正火+回火后两种试样的主要组织均为贝氏体+铁素体,平均晶粒尺寸大小相当,晶粒度均为10级。



(a)0.042Ti 试样



(b)0.079Ti 试样

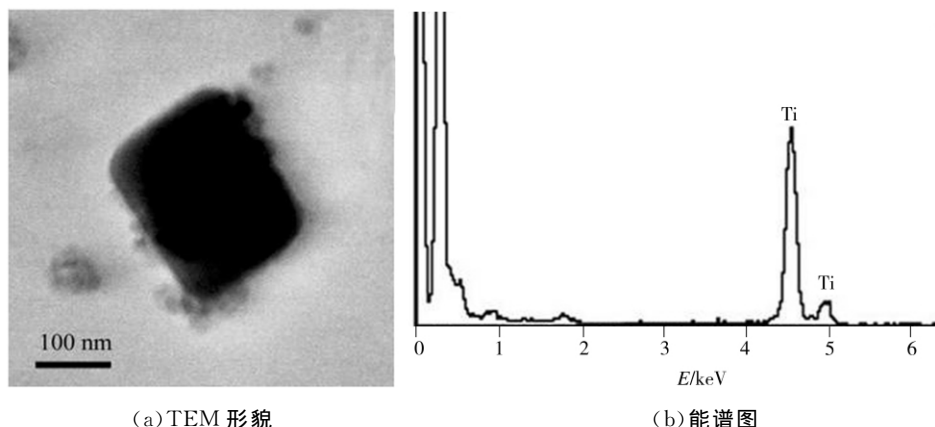
图2 正火+回火态试样的光学显微组织

Fig.2 Optical microstructure of the normalized and tempered steels

0.079Ti 试样中析出粒子的 TEM 形貌(复型)和能谱分析如图3所示。由图3中可以看出,0.079Ti 试样主要析出相为 TiN, 尺寸约为150 nm。而0.045Ti 微合金化钢中析出物尺寸为几纳米至几十纳米^[3],0.042 Ti 试样中析出粒子大小与之相当。

用 JMatPro 软件模拟 0.042Ti 和 0.079Ti 试样中第二相的析出曲线,结果如图4所示。由图4中可以看出,在较宽的回火温度范围内,Ti 含量增加后,3.5Ni 钢中析出物相含量增加;在 $630\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,0.079Ti 试样析出相含量约为 0.042Ti 试样的两倍。

0.042Ti 试样和 0.079Ti 试样的力学性能如表2和图5所示。由表2中可以看出,0.079Ti 试样的屈服强度 R_{el} 和抗拉强度 R_{m} 均略高于0.042Ti 试样;延伸率 A 和断面收缩率 Z 均略低于0.042Ti 试样。从图5中可以看出,在 $-80\sim-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度范围内,0.079Ti 试样的低温冲击功为 $233\sim 23\text{ J}$,均低于0.042Ti 试样相应值。由此可见,增加 Ti 含量,3.5Ni 钢强度略有提高,但其低温韧性明显降低。



(a) TEM 形貌

(b) 能谱图

图 3 0.079Ti 试样中析出粒子的 TEM 形貌(复型)和能谱图

Fig. 3 TEM morphology (carbon replica) and EDS pattern of the precipitated particle in the steel containing 0.079Ti

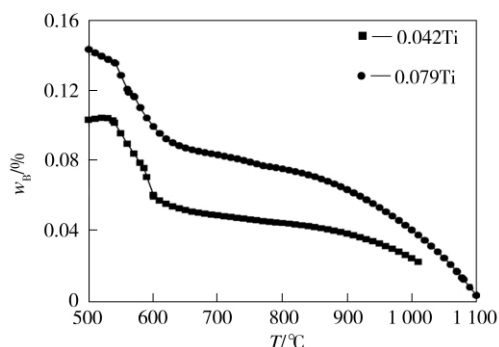


图 4 不同 Ti 含量试样中析出相的含量

Fig. 4 Phase content of the precipitate in the steel containing different Ti contents

表 2 室温拉伸试验结果

Table 2 Results of tensile test at room temperature

试样	R_{eL}/MPa	R_m/MPa	$A/\%$	$Z/\%$
0.042Ti	460	585	28	77
0.079Ti	480	590	27	76

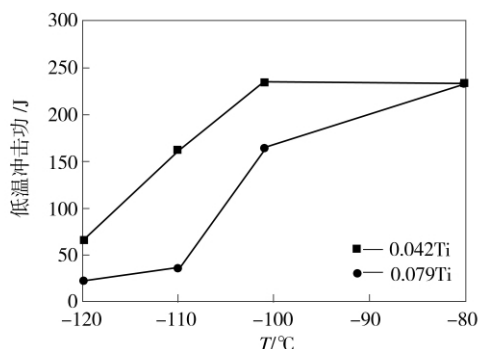


图 5 不同 Ti 含量试样的低温冲击功

Fig. 5 Low temperature impact energy of the steel containing different Ti contents

3 讨论

3.1 Ti 对珠光体形成的影响

一方面, Ti 是强碳化物形成元素, 当 Ti 溶入奥氏体后能推迟珠光体的转变, 降低珠光体长大速率; 另一方面, 由于 Ti 与 3.5Ni 钢中的 S、N、O

等具有很强的亲和力, 微量 Ti 便能与 S、N、O 等作用形成高度弥散的高熔点粒子, 这些粒子提供共晶团的核心, 从而有利于增加共晶的团数、减小共晶团的球径并使共晶团的分布更均匀, 即细化了共晶团; 此外, Ti 还能与 Fe、C 相互作用, 改变碳化物的数量及分布, 促进珠光体组织的细化^[5]。

钢的脆性断裂强度主要取决于铁素体晶粒的大小, 珠光体并无阻碍裂纹扩展的能力, 但珠光体组织的细化能增大 P(珠光体)/F(铁素体)相界面的面积, 减少应力集中, 一定程度上能提高材料的低温韧性^[6-7]。本研究试样经正火+回火处理后, 没有出现珠光体组织, 因此, 从珠光体转变和细化的角度来看, Ti 的含量对正火+回火样品的韧性几乎无影响。不同 Ti 含量 3.5Ni 钢的韧性可能更多取决于其晶粒的大小和析出相的含量。

3.2 Ti 对晶粒大小的影响

细晶强化是惟一脆化矢量为负值的有效强化方式, 它在使材料强度升高的同时还使材料的脆性转变温度降低。在低温钢的开发过程中, 细化晶粒是一种重要手段。含钛钢中的第二相粒子能细化晶粒, 通常表现在^[8]:

(1) 延缓或抑制奥氏体再结晶。Ti 元素的固溶塞积和拖拽作用以及钛的碳氮化物的析出, 会显著延缓或抑制奥氏体的再结晶。Ti 元素的这种作用是由于形变奥氏体晶内的位错排列或者回复的亚晶界被钉扎所致。

(2) 阻碍晶粒的长大。Ti 元素形成的高度弥散的第二相粒子, 可以阻碍奥氏体晶界的迁移以及晶粒的长大。

然而 Ti 含量对细化晶粒作用不是无限的。当 Ti 含量较低时, Ti 以 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的形式在奥氏体晶界析出; 当 Ti 含量增加时, 多余的 Ti 将依次在奥氏体中、相间和铁素体中以 $\text{Ti}(\text{C}, \text{N})$ 的形式

析出;继续增加 Ti 含量,Ti 以 Ti(C, N)的形式完全在奥氏体中和相间析出,但由于 Ti 含量较高时其析出温度也较高,Ti(C, N)粒子容易长大和粗化,因而晶粒细化效果变差^[8]。本研究中 0.042Ti 和 0.079Ti 试样热轧态和正火+回火后晶粒大小均相当,韧性则主要取决于其析出相。

3.3 Ti 对第二相析出的影响

Ti 与钢中 C、N 具有很强的亲和力,Ti 在钢中的析出物 TiN、TiC 等可以细化钢的组织 and 晶粒,从而提高钢的强度和韧性^[9]。TiN 的平衡析出温度较高,在凝固过程中会优先析出。图 6 所示为 TiN 在奥氏体中的溶解度积^[10-11]。从图 6 中可见,在 1 250 °C 均热过程中,已有 TiN 粒子从钢中析出;随着温度的降低,溶解度积减小,平衡状态下 TiN 的析出量增加。

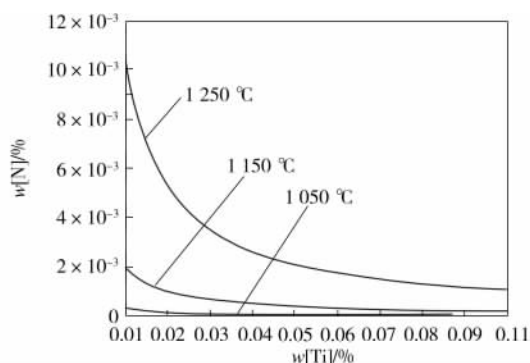


图 6 TiN 在奥氏体中的溶解度积

Fig. 6 Diagram for TiN solubility in austenite

在回火过程中,析出相含量进一步增加,630 °C 时 0.079Ti 试样中析出相含量达 0.09% (如图 4 所示)。当钢中 Ti 含量超过 0.044% 时,钢中易形成粒径为 1~3 μm 的 TiN 夹杂物,TiN 粒子粗大且分布稀疏时,不能有效地阻止晶粒生长,会对钢的韧性产生不利影响^[12]。当 $w[\text{Ti}]/w[\text{N}]$ 超过 3.42 时,TiN 析出粒子粗化速度加快,粗大的 TiN 粒子容易造成应力集中,引发脆性断裂,导致试样的低温韧性急剧减小^[13]。如前所述,0.079Ti 试样中析出物平均尺寸约为 150 nm,与 0.042Ti 试样相比可知,其 Ti 含量增加后钢中析出粒子明显粗化。0.079Ti 试样中较大尺寸 TiN 的析出是造成 3.5Ni 钢低温韧性下降的主要原因。

4 结论

(1)与 0.042Ti 试样相比,0.079Ti 试样热轧态组织中珠光体细化,正火+回火态组织中粗大

的 TiN 粒子(平均尺寸约为 150 nm)数量增加。正火+回火后,从 -80~-120 °C,0.079Ti 试样低温冲击功为 233~23 J,均低于 0.042Ti 试样相应值。

(2)0.079Ti 试样正火+回火后,粗大的 TiN 粒子析出是造成 3.5Ni 钢低温韧性下降的主要原因。

参 考 文 献

- [1] 徐道荣,李平瑾. 3.5Ni 钢的热成形工艺试验研究[J]. 材料工程,1999(3):23-26.
- [2] Cohen M, Owen W S. New microalloying steel and its development[C]//Microalloying 75. New York: Union Carbide Corporation,1977:2-8.
- [3] 毛新平,孙新军,康永林. 薄板坯连铸连轧 Ti 微合金化钢的物理冶金学特征[J]. 金属学报,2006,42(10):1 091-1 095.
- [4] Lee J L, Pan Y T. Microstructure and toughness of the simulated HAZ in Ti and Al killed steels[J]. Material Science and Engineering A,1991,136: 109-119.
- [5] 刘宏,郭荣新. 铜-钛合金球墨铸铁的研究与应用[J]. 机械工程材料,2004,24(2):41-44.
- [6] 翁宇庆. 超细晶钢-钢的组织细化理论与控制技术[M]. 北京:冶金工业出版社,2003:380-381.
- [7] Vaynman S, Chung Y W, Fine M, et al. Effect of Ti on charpy fracture energy and other mechanical properties of ASTM A 710 grade B Cu-precipitation strength steel[J]. Materials Science and Technology, 2009,3(11):1 625-1 632.
- [8] 康永林,傅杰,柳得槽,等. 薄板坯连铸连轧钢的组织性能控制[M]. 北京:冶金工业出版社,2006:146.
- [9] 许峰云,白秉哲,方鸿生. 低合金高强度钢钛微合金化进展[J]. 金属热处理,2007,32(12):92-99.
- [10] Joachim Kunze. Solubility of titanium nitride in delta iron[J]. Steel Research, 1991, 62(10): 430-432.
- [11] Taylor K A. Solubility of products for titanium, vanadium, and niobium carbide in ferrite[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1995, 35(1): 7-12.
- [12] 傅杰,朱剑,迪林,等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报,2000,36(8):801-806.
- [13] Yan W, Shan Y Y, Yang K. Effect of TiN inclusions on the impact toughness of low-carbon microalloyed steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2006, 37A:2 147-2 152.

Effect of Ti microalloying on the low temperature toughness of 3.5Ni steel

Li Jianhua^{1,2}, Wu Kaiping¹, Qiu Jin'ao¹

(1. International Research Institute of Steel Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Research and Development Center, Wuhan Iron and Steel Corporation, Wuhan 430080, China)

Abstract: The effect of Ti microalloying on the toughness of the cryogenic pressure vessel 3.5Ni steel was investigated by examining the microstructure and precipitates of the steel using optical microscopy and transmission electron microscopy and by measuring the charpy impact energy from $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. The results show that the steel containing 0.079% Ti has the same average grain size with the steel containing 0.042% Ti, but has fewer pearlite in the as-rolled steel and more coarse TiN particles (the average size about 150 nm) in the normalized and tempered steel than the latter. The charpy impact energy of the steel containing 0.079% Ti has a lower level (233~23 J) than that of the steel containing 0.042% Ti (234~66 J). In the normalized and tempered steel, a large number of coarse TiN results in a decrease in the low temperature toughness.

Key words: 3.5Ni steel; Ti microalloying; pearlite; TiN; low temperature toughness

[责任编辑 郑淑芳]

(上接第 163 页)

沈阳:东北大学出版社,1993:477.

[2] 刘玮. 还原氮化一步法生产钒氮合金工艺理论及应用研究[D]. 沈阳:东北大学,2004.

[4] 方民宪,陈厚生. 碳热还原法制取VC、VN和V(C,N)的热力学原理研究[J]. 矿冶,2007;16(3):46-51.

[3] 梁英教,车荫昌. 无机化合物热力学数据手册[M].

One-step method of carbon thermal reduction and nitridation to produce vanadium nitrogen alloy

Xue Zhengliang, Chen Zhichao, Wang Wei, Yu Yue, Liu Qiang, Li Ping

(Key Laboratory for Ferrous Metallurgy and Resources Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The self-reduction nitridation process of V_2O_5 was thermodynamically analyzed. V_2O_5 of industrial grade and carbon black were used as raw materials to prepare briquetting samples through mixing, grinding and pressing, which were further sintered, reduced and nitrated to produce vanadium nitrogen alloy with high nitrogen content. The results show that: (1) In order to avoid V_2O_5 volatilization loss during reduction, the briquetting samples should be pre-reduced for 4 hours below the melting point $678\text{ }^{\circ}\text{C}$ of V_2O_5 , which can transform V_2O_5 into low valence vanadium oxide; (2) During the self-reduction of V_2O_5 under N_2 atmosphere, if the final reduction temperature is below $1\ 271\text{ }^{\circ}\text{C}$, VN is preferentially formed; if larger than $1\ 271\text{ }^{\circ}\text{C}$, a huge amount of VC is found in the reduced product; (3) To ensure high nitrogen and low carbon contents of the reduced products, the final reduction and nitridation temperature should be set at $1\ 200\sim 1\ 300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Key words: vanadium nitrogen alloy; V_2O_5 ; carbon black; reduction; nitridation

[责任编辑 尚 晶]