

W、Mo、Nb 对超低碳耐火钢组织和持久性能的影响

童明伟^{1,2} 方 剑¹ 袁泽喜¹

(1 武汉科技大学材料高温陶瓷与耐火材料湖北省重点实验室, 武汉 430081; 2 武钢技术中心, 武汉 430083)

摘 要 通过 600 °C 高温持久试验和透射电镜研究了 (%) : 0 ~ 0.49W、0.01 ~ 0.13Mo、0.01 ~ 0.47Nb 对 (%) 0.03C、0.99 ~ 1.01Mn、0.005 ~ 0.028Ti 耐火建筑钢耐火性能的影响。试验结果表明, 复合添加 0.05% ~ 0.13% Mo-0.47% Nb 的耐火钢在 600 °C 230 MPa 载荷保持 5 h 不发生断裂, 能满足耐火钢的设计要求, 单独添 Mo、W 的耐火钢的耐火性能不能满足设计要求。

关键词 耐火建筑钢 W、Mo、Nb 高温持久性能

Effect of W, Mo, Nb on Properties of Ultra Low Carbon Fire-Resistant Steel

Tong Mingwei^{1,2}, Fang Jian¹ and Yuan Zexi¹

(1 Hubei Refractories and High Temperature Ceramics Key Laboratory, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081; 2 Technical Center, Wuhan Iron and Steel (Group) Corp, Wuhan 430083)

Abstract The effect of 0 ~ 0.49W, 0.01 ~ 0.13Mo, 0.01 ~ 0.47Nb on fire resistant steel 0.03C, 0.99 ~ 1.01Mn, 0.005 ~ 0.028Ti for building has studied by 600 °C high temperature stress-rupture test and TEM. Test results showed that there were no-rupture for the fire-resistant steels containing compound addition 0.05% ~ 0.13% Mo-0.47% Nb with stress 230 MPa at 600 °C for 5 h which meet the design requirement for fire-resistant steel, and the fire-resistant properties of fire-resistant steel singly added Mo, W could not satisfy the design requirement.

Material Index Fire-Resistant Steel for Building, W, Mo, Nb, High Temperature Stress-Rupture Property

高层建筑钢结构发生火灾时, 由于周围环境温度的上升, 使得钢结构的承载能力降低, 并可能发生建筑物倒塌而酿成巨灾, 所以钢结构建筑物的耐火性能越来越引起人们的重视。传统的方法是采取喷涂耐火涂层或覆盖防火板等措施, 既费工费时, 又污染环境、成本高。为了减薄或省去耐火涂层或防火板, 降低建造成本, 耐火建筑钢的研发工作正在各个钢厂悄然兴起^[1-4]。

普通建筑用钢当温度达到 350 °C 以上时, 其屈服强度将降至室温的 2/3 以下, 低于建筑结构的耐火要求^[1,2], 为了提高建筑用钢的高温强度, 须在低碳、低硅、低锰钢的基础上加入适量的合金元素来提高钢材的耐火性能。所谓耐火钢就是要求在 600 °C 高温条件下, 其屈服强度不低于室温下的 2/3, 并能保持 1 ~ 3 h, 并具有良好的焊接性和抗震性^[3,5]。

目前生产的耐火钢有 Mo-Nb、Mo-Nb-Ti、Mo-V、Mo-Cr-Nb、Mo-Cr-Nb-V 合金钢等系列^[5]。本文通过高温持久试验和透射电镜 TEM 分析探讨了 W、Mo、Nb 元素对耐火性能的影响。

1 试验材料

试验用结构钢(表 1)的制备工艺流程: 真空感应炉冶炼(50 kg 容量)→1 250 °C 均热→轧制(终轧温度 900 °C)→空冷至室温→600 °C 回火 1 h, 最终尺寸为 180 mm × 16 mm × L 板材。在 600 °C 回火 1 h 的目的是为了预先获得一定量的弥散细小的第二相析出物, 获得较高的强度。

W1 钢样主要添加了 V、Ti、W 合金元素, 目的是利用高熔点的 W, 再搭配少量的微合金 V、Ti, 来提高材料的耐火性能。N1、N2、N3 钢样主要添加了

表 1 试验钢的化学成分/%
Table 1 Chemical compositions of test steel / %

钢种	C	S	Si	Mn	P	V	Ti	Mo	Nb	W
W1	0.03	0.005	0.20	1.01	0.007	0.020	0.028	0.01	0.01	0.490
N1	0.03	0.005	0.29	1.00	0.006	-	0.005	0.13	0.47	-
N2	0.03	0.005	0.29	0.99	0.005	-	0.005	0.05	0.47	-
N3	0.03	0.005	0.30	1.01	0.006	-	0.005	0.13	0.07	-

Mo、Nb合金元素,其中N1和N2钢样中Nb含量相同,Mo含量不同;N3钢样中Mo含量与N1钢样相同,Nb含量比N1和N2钢样都少,目的是研究Mo、Nb合金元素单独加入与复合加入对建筑钢耐火性能的影响。

2 试验方法及结果

2.1 高温持久试验

4种试验钢样的屈服强度值均为 $\sigma_s \geq 345$ MPa。根据耐火钢的性能指标要求^[5],将4种试验用钢加工成 $\Phi 10$ mm \times 185 mm高温拉伸试样,在RC-1150型蠕变持久试验机上进行高温持久试验,试样放入试验机加热炉中,初始加载20 MPa,然后升温至600℃保温1 h,接着加入载荷为材料室温下屈服强度的2/3(即230 MPa)进行持久试验。试验结果如表2所示,试验钢W1、N3钢样在高温600℃时加载230 MPa,分别只能保持10 min和14 min就屈服延伸并发生断裂。试验钢N1、N2钢样在600℃时加载230 MPa,都能保持5 h,之后N2钢样在载荷提高到250 MPa时保持9 min被拉断,而N1钢样能继续保持5 h,并于载荷提高到260 MPa时保持7 min才被拉断。可以看出W1、N3钢样在600℃时的持久性能

较差,不能满足耐火钢的耐火性能要求。N1、N2钢样在600℃时具有良好的持久性能,能够满足耐火钢的耐火性能要求,且N1钢样的耐火性能比N2更好。

2.2 微观组织观察

将做完持久试验断裂的试样,分别制成 $\Phi 10$ mm \times 10 mm金相试样,观察其组织形貌。4种试验钢的金相组织均比较细小,且为铁素体+极少量珠光体。其中W1钢样的晶粒尺寸约为30 μ m。N1钢样的晶粒尺寸约为20 μ m。

2.3 透射电镜观察

将高温持久试验后断裂的试样制成 $\Phi 10$ mm \times 1 mm薄片,研磨机械抛光后,用双喷电解仪抛光减薄,制成透射电镜薄膜试样,在JEM-2000FX II型透射电镜中观察其析出物,用INCA能谱仪对其析出相进行成分分析。W1钢样中只有少量的球形TiC第二相析出,尺寸为100~300 nm(图1a)。N1和N2钢样中晶界和晶内有较多的圆形或椭圆形NbC第二相析出,尺寸较小的有10 nm左右,尺寸较大的为100~400 nm(图1b、c),其中N1钢样中的析出物偏多。N3钢样中有少量的第二相析出物NbC,尺寸较小的很少,尺寸较大的为100~400 nm(图1d)。很显然,N1和N2钢样的第二相析出物比W1和N3钢样的析出物要多,且含有较多尺寸较小的NbC。

3 分析与讨论

从微观组织分析,试验钢的晶粒均为20~30 μ m,由于W1钢样中的Ti和N1、N2、N3钢样中的Nb在奥氏体中分别沉淀析出TiC和NbC第二相,

表2 试验钢的600℃持久性能
Table 2 Stress-rupture properties of test steels at 600℃

钢种	载荷/MPa		
	230	250	260
W1	10 min 断裂	-	-
N1	300 min	300 min	7 min 断裂
N2	300 min	9 min 断裂	-
N3	14 min 断裂	-	-

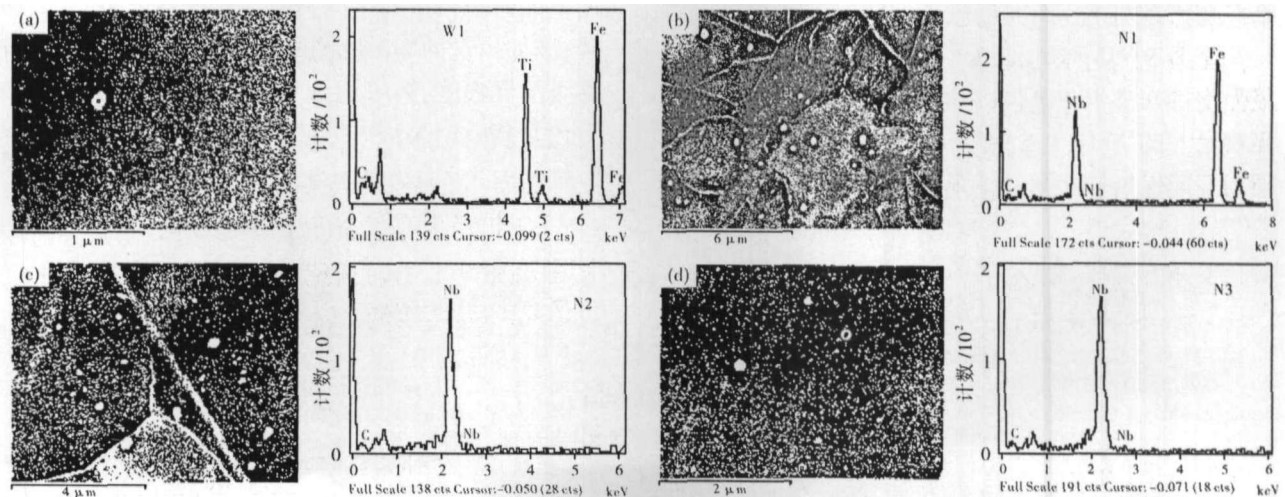


图1 试验钢析出物形貌(TEM)和能谱分析:(a) W1钢;(b) N1钢;(c) N2钢;(d) N3钢
Fig.1 Morphology of precipitates in test steel (TEM) and energy spectrum analysis: (a) steel W1; (b) steel N1; (c) steel N2; (d) steel N3

阻止了奥氏体晶粒长大,分别起到了细晶强化作用。

W、Ti、V 是 W1 钢样中的主要添加元素,其含量分别为(%) :0.50、0.028、0.02。W 在基体 Fe 中的溶解度比较大,0.50% 的 W 可以全部溶解到基体中^[4,6],虽然 W 与 Fe 的原子尺寸差别很大,但由于弹性模量 E 较小^[7],故 W 在 W1 中固溶强化作用不大。Ti 在 γ -Fe 中的溶解度较小,易于在奥氏体当中析出,临界析出尺寸大,且长大速度快(900 °C 时 TiC 的粗化速率为 $v \approx 0.235 \text{ nm/s}^{1/3}$),V 在 γ -Fe 中的溶解度很大,易于在铁素体中析出^[8]。由微合金元素固溶度积公式^[8]计算得:W1 钢样中约有 0.022% 的 TiC 在 γ -Fe_(900 °C) 中沉淀析出,约有 0.022% 的 VC_{0.75} 在 α -Fe_(600 °C) 中沉淀析出,但根据微合金的析出热力学^[9],Ti 比 V 的析出自由能低,故基体中的 C 首先与 Ti 结合形成碳化物,抵制了 V 的碳化物析出。

由于以上原因,W1 钢样中只有少量粗大的 TiC 在 γ -Fe 中析出,如图 1(a)。根据 Orowan 强化机制^[8],这些粗大的 TiC 在基体中起强化作用不大,V 元素大多固溶在 W1 钢样中,起到了固溶强化作用,但含量低,强化作用很小。故 W1 钢样在 600 °C 高温持久性能差,不能满足耐火钢的耐火性能要求。

Nb 和 Mo 是 N1、N2 和 N3 钢样中的主要添加元素,Nb 含量分别为(%)0.47、0.47、0.07,Mo 含量分别为(%)0.13、0.05、0.13。由微合金固溶度积公式^[8]计算得:N1 和 N2 钢样中均约有 0.25% 的 NbC 在 γ -Fe_(900 °C) 中沉淀析出,约有 0.056% 的 NbC_{0.875} 在 α -Fe_(600 °C) 中沉淀析出,N3 钢样中约有 0.056% 的 NbC 在 γ -Fe_(900 °C) 中沉淀析出,约有 0.021% 的 NbC_{0.875} 在 α -Fe_(600 °C) 中沉淀析出。在奥氏体中 NbC 临界析出尺寸大,长大速度快(900 °C 时 NbC 的粗化速率为 $v \approx 0.216 \text{ nm/s}^{1/3}$),强化作用小,在铁素体当中,Nb 易于在基体内均匀或沿位错弥散沉淀析出小尺寸的 NbC(1.5 ~ 5 nm),且经长时间时效处理仍然能保持较小尺寸^[8,10],强化作用很大。Mo 在

Fe 中的溶解度比较大(γ -Fe 中的溶解度约 3%, α -Fe_{室温}中的溶解度约 4%)^[6]。Mo 易于偏聚在晶界处,提高晶界的强度,阻止晶界迁移所导致的塑性变形;Mo 还可使位错密度增加,增加了 NbC 的形核位置,促进了 NbC 在晶内均匀沉淀析出;且 Mo 可以在 NbC 质点周围形成偏析层,使 NbC 在高温下不易聚集长大,这些都造成了更佳沉淀强化效果和持久性能^[3,5]。

由于以上原因,N1 和 N2 钢样晶界和晶内都有大量细小的 Nb 碳化物均匀析出(尺寸在 10 nm 左右),N3 钢样只有少量粗大的 Nb 碳化物析出,如图 1(b)、(c)、(d)。故 N1 和 N2 钢样在 600 °C 的持久性能好,具有良好的耐火性能,而 N3 钢样在 600 °C 的持久性能差,不能满足耐火钢耐火性能要求。另外,N1 钢样中添加的 Mo 比 N2 钢样多出 0.08%,Mo 是提高材料的高温力学性能最有效的元素,当添加 0.50% 的 Mo 可使钢的 $\sigma_{s(600 °C)}$ 增加 74 MPa^[2],故 N1 钢样在 600 °C 的持久时间比 N2 钢样高一些。

4 结论

(1) 4 种试验钢中,N1 和 N2 钢在 600 °C 高温时,加载 230 MPa 均能保持 5 h 以上不发生断裂,高温持久性能好,能够满足耐火钢的耐火性能设计要求。

(2) 试验钢 N1 和 N2 主要是添加了合金元素 Nb 和少量的 Mo,使其沉淀析出较多细小弥散的 Nb 碳化物,这些细小弥散的碳化物具有很大的沉淀强化作用,有效提高了材料的高温耐火性能。

(3) 合金元素 Nb 在高温时能大量固溶,在铁素体中能大量析出细小的 NbC 颗粒,且长大速率比较慢;添加少量的 Mo 能起到一定的固溶强化作用,提高了晶界强度,还可以细化 NbC 颗粒,促进 NbC 第二相在晶内均匀析出。故添加一定量的 Nb 并搭配少量的 Mo 能有效的提高耐火钢的耐火性能。

参考文献

- 李 龙,杨春征.控轧控冷工艺对建筑用耐火钢组织和性能的影响.材料与冶金学报,2003,2(2):129
- 杨才福,张永权.建筑用耐火钢的发展.钢结构,1997,12(4):29
- 刘志勇,杨才福.建筑用耐火 H 型钢性能与组织的研究.金属热处理,2005,30(6):45
- 刘建国.合金元素对耐热钢组织及性能的影响.材料开发与应用,1997,12(1):17
- 完卫国,吴结才.耐火钢的开发与应用.建筑材料学报,2006,9(2):83
- 吴承建,陈国良.金属材料学.北京:冶金工业出版社,2000
- Sha W, Kelly F S, Browne P, et al. Development of Structure Steels with Fire Resistant Microstructures. Materials Science and Technology, 2002, 18(5):320
- 雍岐龙,马鸣图,吴宝裕.微合金钢-物理冶金学.北京:机械工业出版社,1989
- 谭 静,刘 静,袁泽喜.V, Nb, Ti 碳氮化物在铁素体中的析出与组织演变.武汉科技大学学报,2006,29(1):29
- 李平和,刘继雄.高性能耐火耐候钢中第二相析出的透射电镜观察.物理测试,2005,23(1):28

童明伟(1976-),男,硕士研究生在读。1998 年武汉大学大学毕业,钢铁强韧化研究。

收稿日期:2006-11-01