

Ti-V-Nb 微合金管线钢焊缝及热影响区中第二相粒子

耿相军¹ 陈茂爱²

(1 山东交通学院, 济南 250023; 2 山东大学材料液态结构及其遗传性教育部重点实验室, 济南 250014)

摘要 利用萃取复型技术研究了 Ti-V-Nb 微合金钢(0.08C、1.29Mn、0.02Ti、0.04V、0.04Nb)模拟粗晶热影响区及焊缝(H08C 焊丝:0.06C、1.44Mn、0.24Mo、0.04Ti、0.01V)第二相粒子。结果表明,母材大部分第二相粒子 ≤ 30 nm,平均尺寸 19.70 nm;焊接粗晶区仍残留较多的碳氮化合物粒子,粒子平均尺寸增大至 42.78 nm,粒子由母材中不规则形状变为方形,粒子 Ti 含量显著提高。焊缝中绝大部分碳氮化合物粒子发生溶解,熔池中生成的 TiO 与熔池中其他脱氧和脱硫产物结合成尺寸较大的夹杂物,在焊缝中未发现含 Nb、V 的夹杂物和第二相粒子。

关键词 Ti-V-Nb 微合金钢 第二相粒子 焊缝 粗晶热影响区

Second Phase Particles in CGHAZ and Weld of Ti-V-Nb Microalloyed Pipeline Steel

Geng Xiangjun¹ and Chen Maoai²

(1 Shandong Jiaotong University, Jinan 250023; 2 Key Laboratory of Liquid Structure and Heredity of Materials, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250014)

Abstract The second phase particles in simulated weld (H08C weld wire- 0.06C, 1.44Mn, 0.24Mo, 0.04Ti, 0.01V) and coarse grained heat affected zone (CGHAZ) of Ti-V-Nb microalloyed steel (0.08C, 1.29Mn, 0.02Ti, 0.04V, 0.04Nb) have been studied by using carbon extraction replica technique. Results showed that size of most second phase particles in parent metal was ≤ 30 nm with average size 19.70 nm; there was a lot of residual carbo-nitride particles in CGHAZ of which the average size increased to 42.78 nm, and the shape of residual particles changed from irregular morphology in parent metal to cubic in CGHAZ in which the Ti content obviously increased; and most of carbo-nitride particles in weld dissolved, the TiO formed in bath combined with other deoxidising and desulphurizing products to form large scale inclusions and the inclusions and second particles containing Nb, V didn't find out in weld.

Material Index Ti-V-Nb Microalloying Steel, Second Phase Particles, Weld, CGHAZ

碳氮化合物在焊接热循环过程中的行为特点受到广泛重视^[1-3]。本文利用萃取复型技术,对 Ti-V-Nb 微合金管线钢及其焊缝及模拟粗晶区中的第二相粒子的形状、尺寸、数量及成分进行分析。

1 试验材料、内容及方法

控轧态的 Ti-V-Nb 微合金化 X-60 管线钢成分(%): 0.08C、1.29Mn、0.30Si、0.01Cu、0.04Nb、0.04V、0.030Al、0.0053N、0.003S、0.012P。

利用 X-60 钢螺纹焊管的实际焊接工艺对试验用接头进行了焊接。7.1 mm 厚的板采用 I 型坡口进行双面埋弧焊,首先采用单弧埋弧焊焊接背面焊缝,然后利用双弧埋弧焊焊接正面焊缝,焊接工艺参数如表 1 所示。实测的第 1 道焊缝的 $t_{8/5}$ (800 ~ 500 °C 冷却时间)为 10 s,第 2 道焊缝的 $t_{8/5}$ 为 45 s。选用的焊丝为 H08C (成分%: 0.06C、0.19Si、1.44Mn、0.24Mo、0.03Cu、0.04Ti、0.01V),采用的焊剂为 SJ101 烧结焊剂 (成分%: 24.0Mg、31.7Al₂O₃、12.0CaF₂、19.3SiO₂、7.3CaO、3.2MnO、0.3TiO₂)。

表 1 焊接工艺参数
Table 1 Parameters of welding process

项目	电流/ A	电压/ V	焊接速度/ (m · min ⁻¹)	两电弧间距/ mm	$t_{8/5}$ / s
背面	800	27	1.6		10
正面	前导电弧	850	30	10	45
	后续电弧	450	32	10	45

模拟试样尺寸 (mm) 为 5.2 × 5.2 × 65,在 THERMORESTOR-W 热模拟机上模拟焊接粗晶区,模拟规范为:热循环峰值温度 $T_p = 1350$ °C,800 ~ 500 °C 冷却时间 $t_{8/5} = 10$ s、45 s (分别对应于实际接头的背面及正面的粗晶热影响区)。实际焊缝的萃取复型试样取自靠近熔合线的焊缝部位。萃取复型所用的试样取自模拟试样均温区的中心部位。

每个试样所统计的粒子数不少于 1 000 个或视域不少于 150 个。1/2 Charpy 非标试样尺寸 (mm) 为 5 × 10 × 55。

2 试验结果

2.1 母材中的第二相粒子

TEM 分析表明,母材中小尺寸粒子接近球形,而少量大尺寸粒子接近方形(图 1a)。能谱分析表明,粒子中含有 Ti、Nb、V,因此可断定这些粒子为 (Ti、Nb、V)(C、N)复合粒子。随机抽取了 100 个尺

寸不同的粒子进行分析(表 2),所有粒子的 V 含量均较低,不超过 13%,小尺寸粒子的 Ti 含量较低,而大尺寸粒子的 Ti 含量较高。母材中大部分粒子尺寸 ≤ 30 nm,平均 19.7 nm。

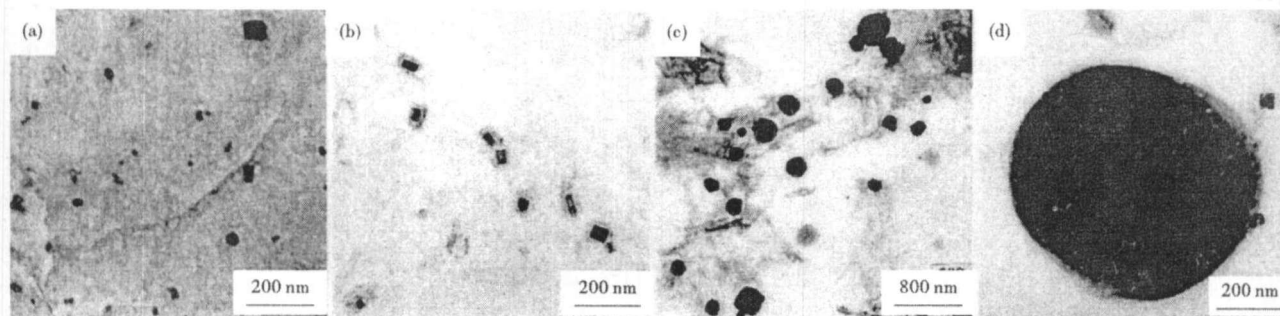


图 1 母材(a)、热影响区(b)和焊缝(c,d)中的第二相粒子形貌,TEM
Fig. 1 Morphology of second phase particles in parent metal (a), CGHAZ (b) and weld (c,d), TEM

表 2 母材及热影响区中第二相粒子的成分
Table 2 Compositions of second phase particles in parent metal and CGHAZ

粒子尺寸/ nm	母材				模拟热影响区 I ($T_p = 1350$ °C, $t_{8/5} = 10$ s)				模拟热影响区 II ($T_p = 1350$ °C, $t_{8/5} = 45$ s)			
	成分/%			占总粒子数的 百分数/%	成分/%			占总粒子数的 百分数/%	成分/%			占总粒子数的 百分数/%
	Ti	Nb	V		Ti	Nb	V		Ti	Nb	V	
<10	-	-	-	37.3	-	-	-	4.1	-	-	-	0
10~20	-	-	-	24.4	-	-	-	26.5	-	-	-	5.7
20~30	5.16	87.26	7.58	16.6	58.44	39.90	1.66	21.7	55.28	39.12	6.50	14.3
30~40	18.50	77.88	3.62	9.1	56.59	40.88	2.53	18.0	52.31	40.28	7.41	28.0
40~50	29.55	62.22	8.23	5.5	53.53	44.27	2.20	12.6	53.05	39.29	7.66	17.5
50~60	37.32	55.45	7.23	2.1	55.91	41.24	2.85	8.3	56.34	39.12	4.54	19.4
60~70	53.50	40.15	6.35	1.5	65.63	31.33	3.04	5.1	58.12	37.21	4.67	6.4
70~80	67.15	30.54	2.31	1.0	64.21	31.42	4.37	2.7	57.22	38.32	4.46	5.0
80~90	68.56	29.31	2.13	0.4	66.25	30.46	3.29	0.8	66.25	31.17	2.58	2.4
90~100	80.25	14.31	5.44	0.3	64.31	32.94	2.75	0.2	67.32	30.37	2.31	1.0
>100	-	-	-	0	-	-	-	0	70.23	27.94	1.83	0.1

2.2 模拟粗晶热影响区中的第二相粒子

粗晶热影响区中粒子均变为长方形(图 1b)。EDS 分析表明,经 $t_{8/5} = 10$ s 或 45 s 的焊接热循环后,粒子 Ti 含量增加,V、Nb 含量降低,所有粒子的 Ti 含量均大于 50%,而 V 含量一般低于 6%,见表 2。经 $t_{8/5} = 10$ s 的热循环后,粒子平均尺寸增大到 32.23 nm,数量显著减少到 $2.184/\mu\text{m}^2$; $t_{8/5}$ 从 10 s 增加到 45 s 后,粒子平均尺寸进一步增大到 42.78 nm,粒子数量进一步减少到 $1.260/\mu\text{m}^2$ 。说明在热循环过程中,焊接粗晶热影响区中的第二相粒子发生了明显的溶解及长大。

2.3 焊缝中的第二相粒子及夹杂物

焊缝中有球形与方形两类粒子(图 1c,d)。球形粒子尺寸在 100~1600 nm 之间,EDS 分析表明球形颗粒中含有 Ti、Al、Mn、Si 等多种合金元素。这

类粒子可能为硅酸盐或氧化物夹杂物。方形粒子尺寸在 100 nm 以下,数量很少;EDS 分析表明,这类第二相粒子只含 Ti 一种合金元素,这类粒子为 TiN 粒子。没有发现含有 Nb 或 V 的夹杂物或第二相粒子。对焊缝金属薄膜上的球形夹杂物进行了选区电子衍射分析,在夹杂物中心部位未能得到任何电子衍射斑点,在边缘部位同时得到了 MnAl_2O_4 和 TiO 的衍射图。这说明夹杂物中的 Ti 以 TiO 的形式存在,TiO 与 MnAl_2O_4 位于夹杂物的表面,这与 Sylvain 等的研究结果相似^[4]。

3 分析讨论

3.1 焊接粗晶热影响区中粒子的变化

为了验证热循环高温阶段溶解到奥氏体中的 Nb 及 V 仍然以固溶状态存在,对 $t_{8/5} = 10$ s 的模拟

粗晶区进行了 950 °C 的完全退火处理(以 90 °C/s 的速度加热到 950 °C 并保温 6 s, 然后炉冷), 然后进行萃取复型分析。热处理后平均尺寸没有明显变化(由 32.23 nm 变为 32.65 nm), 但粒子的数量由原来的 $2.184/\mu\text{m}^2$ 增加到 $3.201/\mu\text{m}^2$; 粒子的成分也有明显的变化, 重新出现了一些 Ti 含量较低、Nb 含量(Nb = 1 - Ti - V) 较高的小尺寸粒子, 而各尺寸段粒子的平均 Nb 含量明显增大, 见表 3。这说明热循环时未来得及析出的 Nb 在退火热处理较慢的冷却过程中又重新析出。

图 2 比较了母材、焊缝及实际热影响区的冲击韧性, 可看出热影响区有很高的韧性, 各种温度下其韧性均大于母材的 70%, -60 °C 下仍达到 58 J。

表 3 退火后热影响区中第二相粒子尺寸及成分

Table 3 Size and composition of second phase particles in CGHAZ after anneal

粒子尺寸/ nm	成分/%			占总粒子数 的百分数/%
	Ti	Nb	V	
<10	-	-	-	5.2
10~20	-	-	-	26.8
20~30	38.16	54.68	7.36	19.2
30~40	31.46	60.59	7.95	16.9
40~50	54.18	40.71	5.11	12.1
50~60	48.43	48.32	3.25	9.1
60~70	54.23	39.46	6.31	6.2
70~80	56.33	37.71	5.96	2.8
80~90	64.47	31.49	4.04	1.1
90~100	70.76	25.67	3.57	0.2
>100	-	-	-	0

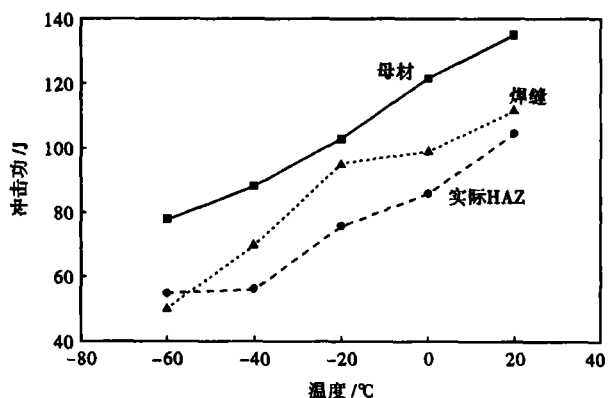


图 2 不同温度下母材、热影响区及焊缝的冲击功

Fig. 2 Effect of temperature on impact energy of parent material, heat effected zone and weld metal

3.2 熔池中粒子的溶解及焊缝中夹杂物的形成

焊缝中方形 TiN 粒子是残留的而不是重新析出的, 原因有两点: (1) Ti 是强脱氧剂且脱氧反应的发生温度高于母材的熔点, 溶解于熔池中的 Ti 优先与

FeO 发生脱氧反应^[5]; (2) 凝固后的焊缝中 Ti 含量已很低, 由于焊接热循环的冷却速度很快, 一般也不会从奥氏体中析出 TiN。在熔池中尚能残留部分 TiN, 这说明, Ti 与 N 之间具有极强的化学亲和力。

球形夹杂物的中心含 Al、Mn、Si 等合金元素, 但选区电子衍射分析时, 既未在夹杂物中心发现 Al_2O_3 、 SiO_2 及 MnO 等的衍射斑点, 也未发现 MnAl_2O_4 的衍射斑点, 这说明, 这 3 种氧化物结合成了玻璃态的锰铝石榴石 ($3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), Dowling 等^[6] 及 Mills 等^[7] 也在焊缝夹杂物中发现了 $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 。由于焊剂中不含 MnAl_2O_3 及 TiO, 因此可断定, 这两种物相是通过冶金反应生成的。

4 结论

(1) 经 $t_{8/5} = 10$ s 或 45 s 的模拟焊接热循环后, 焊接粗晶热影响区仍保留了较多的粒子, 但粒子尺寸显著增大, 其形状由母材中的不规则状变为长方形, Ti 含量增高到 50% 以上。

(2) 焊接过程中, 熔池中的碳氮化合物粒子大部分被溶解, 仅残留少量的 TiN 粒子 (≤ 100 nm), 溶入熔池中的 Ti 通过脱氧反应而形成了 TiO, TiO 与熔池中的其他脱氧(硫)产物 MnAl_2O_4 、 Al_2O_3 、MnO、 SiO_2 及 MnS 等结合成球形夹杂物 (100 ~ 1 600 nm), 而溶解到熔池中的 Nb 及 V 未重新析出。

山东省科学技术发展计划资助项目(2006GG3204017)

参考文献

- 1 Muzuki S. Solution of TiN During Synthetic Weld Thermal Cycling and HAZ Toughness in Low Carbon Steels. *Trans. JWS*, 1997, 18(2): 58
- 2 Wang G R, Lau T W, Weatherly G C. Weld Thermal Cycle and Precipitation Effects in Ti-V Containing HSLA Steels. *Metall Trans*, 1989, 20A(10): 2093
- 3 Strid J, Easterling K E. On the Chemistry and Stability of Complex Carbide and Nitrides in Microalloyed Steels. *Acta Metall*, 1985, 33(11): 2057
- 4 Sylvain S L, Gilles L E. Effects of Chemistry, Density and Size Distribution of Inclusions on Nucleation of Acicular Ferrite of C-Mn Steel SMA Weld. *Mater Sci and Eng*, 1996, A149(4): 203
- 5 Adrian H, Pickering. Effect of Ti Additions on Austenite Grain Growth Kinetics of Medium Carbon V-Nb Steels Containing 0.008% ~ 0.018% N. *Mater Sci and Technol*, 1991, 7(9): 176
- 6 Dowling J M, Corbett J M, Kerr H W. Inclusion Phase and the Nucleation of Acicular Ferrite in Submerged arc Welds in HSLA Steels. *Metall Trans A*, 1986, 17(9): 1611
- 7 Mills A R, Thewlis G, Whiteman J A. Nature of Inclusions in Steel Weld Metals and Their Influence on Formation of Acicular Ferrite. *Mater Sci and Technol*, 1987, 3(9): 1051

耿相军(1964-), 女, 讲师, 1987 年山东工业大学毕业, 金属材料与热处理研究。

收稿日期: 2007-05-11