

· 组织和性能 ·

## 高性能桥梁钢第二相的析出行为

吴保平<sup>1</sup> 黄运华<sup>1</sup> 张跃<sup>1,2</sup> 蔡珍<sup>2</sup>

(北京科技大学 1 材料物理与化学系, 2 新金属材料国家重点实验室, 北京 100083)

**摘要** 研究了高性能桥梁钢(% : 0.07C, 1.52Mn, 0.17Si, 0.003S, 0.013P, 0.30Cr, 0.40Ni, 0.68Cu, 0.19Mo, 0.01V, 0.01Ti, 0.04Nb) 250 mm 铸坯在二段控轧控冷(1 006 ~ 979 °C 和 813 ~ 782 °C) 至 30 mm 板和 600 °C 回火过程中含 Nb、Ti 和 Cu 第二相的析出行为。结果表明, 在控轧控冷及随后的回火过程中均有第二相析出; 在高温轧制区,  $\geq 50$  nm 立方形的 TiC 首先析出, 随后的变形过程中, 10 ~ 25 nm NbC 析出; 在回火过程中 NbC 依附于 TiC 形核长大, 同时也观察到 3 ~ 30 nm Cu 弥散析出。

**关键词** 桥梁钢 控轧控冷 回火 第二相析出

## Precipitating Behavior of Secondary Phases in High Performance Bridge Steel

Wu Baoping<sup>1</sup>, Huang Yunhua<sup>1</sup>, Zhang Yue<sup>1,2</sup> and Cai Zhen<sup>2</sup>

(1 Department of Material Physics and Chemistry, 2 State Key Laboratory for Advanced Metals and Materials, University of Science and Technology, Beijing 100083)

**Abstract** The precipitating behavior of secondary phases bearing Nb, Ti and Cu in high performance bridge steel (% : 0.07C, 1.52Mn, 0.17Si, 0.003S, 0.013P, 0.30Cr, 0.40Ni, 0.68Cu, 0.19Mo, 0.01V, 0.01Ti, 0.04Nb) in two stage control rolling and cooling process (1 006 ~ 979 °C and 813 ~ 782 °C) from 250 mm casting slab to 30 mm plate and in tempering at 600 °C has been studied. Results show that there are precipitates of secondary phases during all control rolling and cooling process and later tempering process: in higher temperature rolling zone the  $\geq 50$  nm cubic TiC particles are first precipitating, in flowing deformation process the 10 ~ 25 nm NbC particles precipitate; during tempering process the NbC particles nucleate attached to TiC particles and grow up, besides, the 3 ~ 30 nm Cu dispersed precipitates are observed.

**Material Index** Bridge Steel, Control Rolling and Cooling, Tempering, Precipitates of Secondary Phases

从 20 世纪 60 年代到 90 年代, 我国桥梁用钢相继开发了 16Mnq、15MnVq、15MnVNq、14MnVNBq, 但是强度都处于较低水平, 焊接性能和低温韧性都不理想。为了更好地解决这些问题, 国际上开发了一系列新型桥梁钢, 这类钢的主要特点是把钢中碳的质量分数降到 0.08% 以下, 因此它在具有高强韧性的同时, 又具有极佳的可焊性, 并且热影响区的冲击韧性可以保持在很高的水平; 添加 V、Nb 和 Ti 等, 通过控轧控冷得到均匀的贝氏体组织的同时, 进一步控制微合金碳氮化物在钢中(在奥氏体或铁素体中)的析出过程, 促进相变组织的细化, 获得显著的沉淀强化效果<sup>[1]</sup>, 大幅度地提高钢材的强度。本文针对新余钢铁公司开发出的 600 MPa 级桥梁钢, 研究了其组织性能以及控轧控冷过程中钒、钛碳氮化物及铜的析出相形貌、结构和化学组成的关系以及钒、钛碳氮化物及铜的析出形态和方式。

### 1 实验材料和方法

高性能桥梁钢的化学成分(%)为: 0.07C、1.52Mn、0.003S、0.013P、0.17Si、0.30Cr、0.40Ni、0.68Cu、0.19Mo、0.01V、0.01Ti、0.04Nb。

铸坯厚度为 250 mm, 加热到 1 200 ~ 1 240 °C, 轧制实验采用两阶段控轧控冷工艺, 具体轧制工艺如表 1 所示。实验钢在 640 °C 进行回火处理, 回火时间 3 h。

将线切割后的轧制试样经磨制和机械抛光后, 用 3% 的硝酸酒精溶液浸蚀, 在金相显微镜下观察

表 1 实验用钢的轧制工艺  
Table 1 Rolling process of test steel

成品规格/mm	初轧温度/°C		待温坯厚/mm	精轧温度/°C		冷却温度/°C	
	开轧	终轧		开轧	终轧	开冷	终冷
30	1 006	979	90	813	782	710	408

通讯作者: 张跃, 教授; 黄运华, 教授, 北京科技大学材料物理与化学系, 北京 100083

金相组织;取 0.3 mm 厚的金属薄片,预减薄到 50  $\mu\text{m}$  以下后冲出  $\Phi < 3$  mm 的圆片,用电解双喷制备透射电镜分析试样;在金相磨面上制备碳萃取复型:采用 3% 硝酸酒精溶液浸蚀 30 s,在真空度  $10^{-4}$  Pa 下喷碳,用 5% 的硝酸酒精溶液脱膜。试样 J EOL 2100 透射电镜 TEM (Transmission Electron Microscope) 上观察析出物的大小和形貌,并测试了钢的力学性能。

## 2 实验分析及讨论

### 2.1 控轧控冷对钢板组织和力学性能的影响

图 1 是钢板的横向金相组织,可以看出,钢的组织主要有粒状贝氏体、准多边形铁素体和针状铁素体组成,该复合组织具有较高的强度和优异的低温韧性<sup>[2]</sup>。

对回火后的板坯进行了力学性能的测试:屈服强度为 650 MPa,抗拉强度为 730 MPa,伸长率为 20.5%, $-40$ 、 $-60$ 、 $-80$   $^{\circ}\text{C}$  的低温冲击功分别为 176.3、102、94.5 J。结果表明,采用这种成分和工艺生产的桥梁钢有利于获得高的强度和韧性。

### 2.2 控轧控冷中第二相粒子的析出

当钢中同时存在几个可能的微合金碳氮化物沉

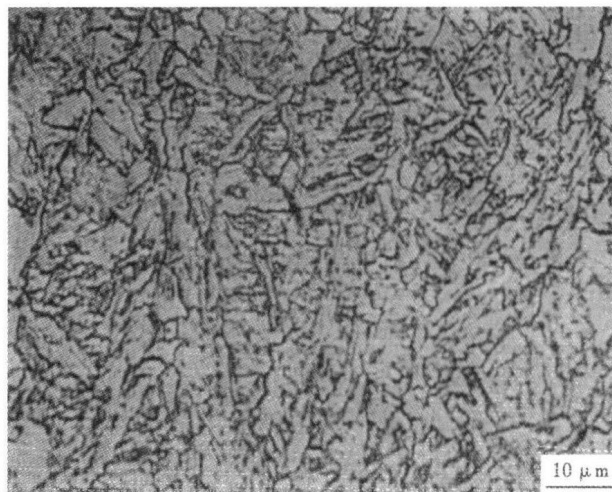


图 1 桥梁钢 30 mm 板组织形貌

Fig. 1 Morphology of structure of bridge steel 30 mm plate

淀相时,各沉淀相的沉淀析出具有一定的次序。根据热力学分析所用到碳氮化物在奥氏体中的溶解度积公式<sup>[3]</sup>,在轧制温度范围内,各化合物的溶解度由低到高排列为:TiN、NbN、TiC、VN、NbC、VC。

TiC 需要温度在 1350  $^{\circ}\text{C}$  以上才能够全部溶解。具有一定总量的 TiC,在钢的轧制加热温度范围内往往不能全部溶解,这部分化合物以析出相的形式

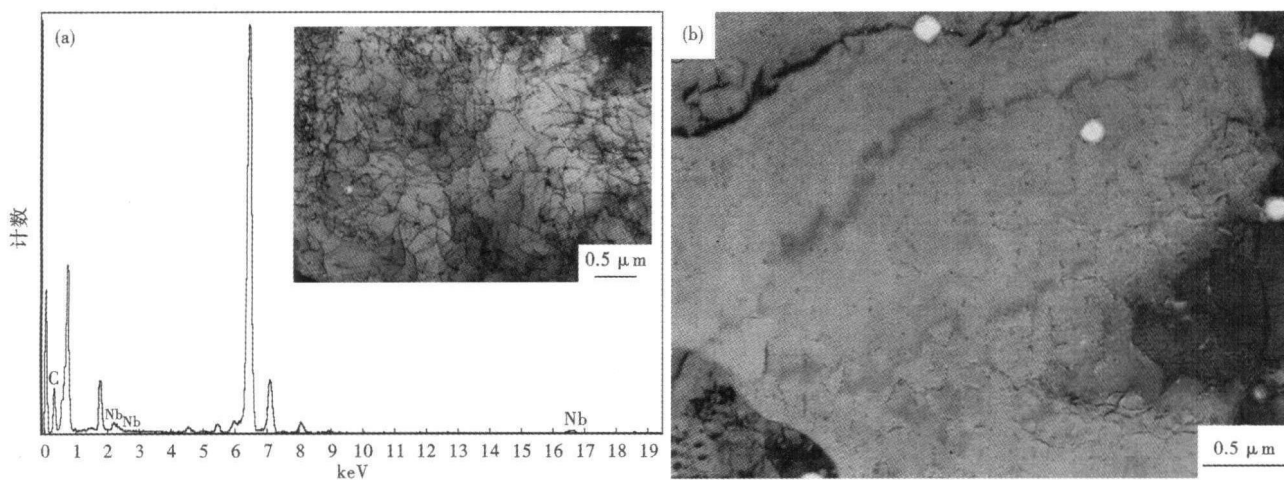


图 2 轧板组织和析出相形貌,TEM:(a)NbC 钉扎位错线;(b)TiC 颗粒

Fig. 2 Morphology of structure and precipitates in rolled plate, TEM: (a) NbC pinning dislocation line; (b) TiC particles in matrix

存在,如图 2 所示,从图 2(b) 照片中可以看出颗粒为规则的矩形,显示出 TiC 颗粒分布特征。

这些颗粒能够钉扎原始奥氏体晶界,有效地阻止奥氏体晶粒长大<sup>[3]</sup>。在随后的析出过程中,这些粒子可能继续长大,尺寸较大的在 100 nm 左右,尺寸较小的在 50 nm 左右。在长大的过程中,TiC 和母相奥氏体之间存在一种特定的取向关系,而且析

出相与母相基体之间的相界被认为是共格或半共格界面<sup>[4]</sup>。

微合金碳氮化物在奥氏体中沉淀析出时,将优先在晶界上形核,但由于形核位置的限制而仅能进行到一定程度后就将转变为以位错线上形核为主,而均匀形核则由于形核率偏低也不能成为主导的形核沉淀方式,同时,依靠位错线上形核可以使微合金

碳氮化物的沉淀析出过程基本完成<sup>[1,5]</sup>。另外,溶质元素沿位错线及晶体缺陷扩散较快,加快了析出相的生长和粗化。因此,变形可在很大程度上促进沉淀相的析出。

热轧温度在1 006 ~ 780 °C,这是最有利于碳氮化物析出的温度范围。奥氏体晶界、亚晶界和晶体缺陷是有利的择优形核位置。通过 TEM 观察可知晶体缺陷处析出相尺寸大多数在 30 nm 以下,如图 2 所示。从图 2(a)中可以看到大量的位错线被 10 ~ 25 nm 大小的 NbC 钉扎。

对于试验钢,由于铌含量较高,虽变形使基体的位错增加,形核位置增多,但仍难以满足大量 NbC 析出的形核要求,故而一些 NbC 在晶界和位错线以外的其它位置均匀析出如图 2(b),铁素体基体上分布着尺寸在 10 ~ 20 nm 的 NbC。

### 2.3 回火过程中第二相粒子的长大

一般的对于抗拉强度高于 600 MPa 经 Nb、Ti 等微合金处理的高强度低合金钢在控轧控冷后都要经过回火处理,一方面可消除钢中的内应力,另一方面通过第二相的析出可进一步提高钢的强度<sup>[6]</sup>。经过 640 °C 回火 3 h 后,试样中的析出相发生显著变化(图 3)。图 3(a)为回火后的贝氏体板条束上的位错,与轧态后相比位错减少。在铁素体基体上开始析出大量析出物,如图 3(b),这些析出物呈均匀分布,大小在 10 ~ 40 nm。为了进一步确定析出物类型,进行了析出物复型萃取电镜观察。

图 4 为回火后复型萃取下来的析出物形貌,从图 4 中可以看出,试样经过 640 °C 回火 3 h 后,NbC 析出相在 TiC 上迅速长大。图 4(a)中有两种析出物形态:方形的上部或下部开始有帽状物析出,方形

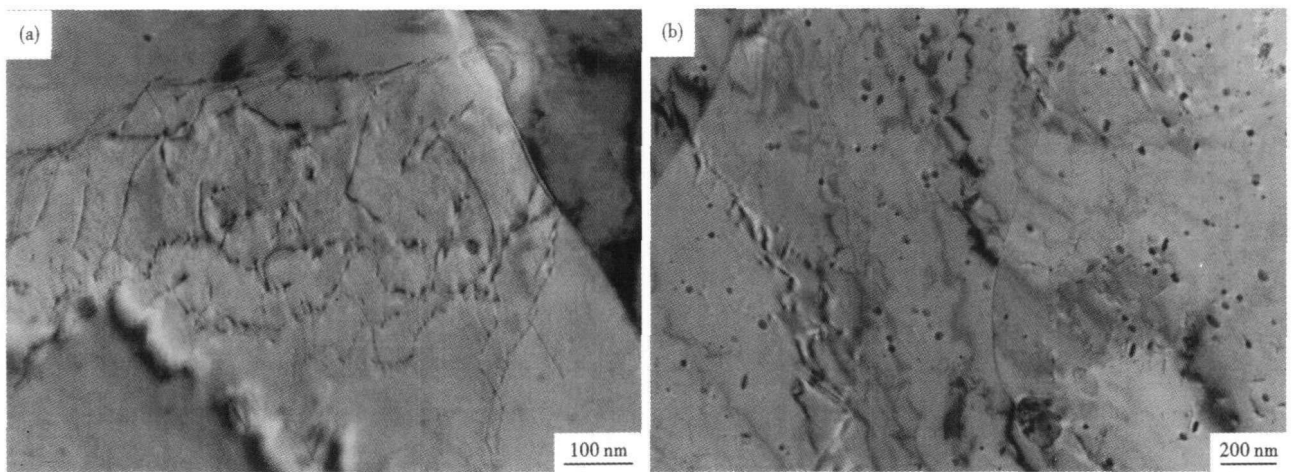


图 3 回火轧板组织和析出相形貌,TEM:(a)贝氏体条束上的位错;(b)铁素体基体上的析出物

Fig. 3 Morphology of structure and precipitates in tempered rolled plate, TEM: (a) dislocation on bainite lath; (b) precipitates on ferrite matrix

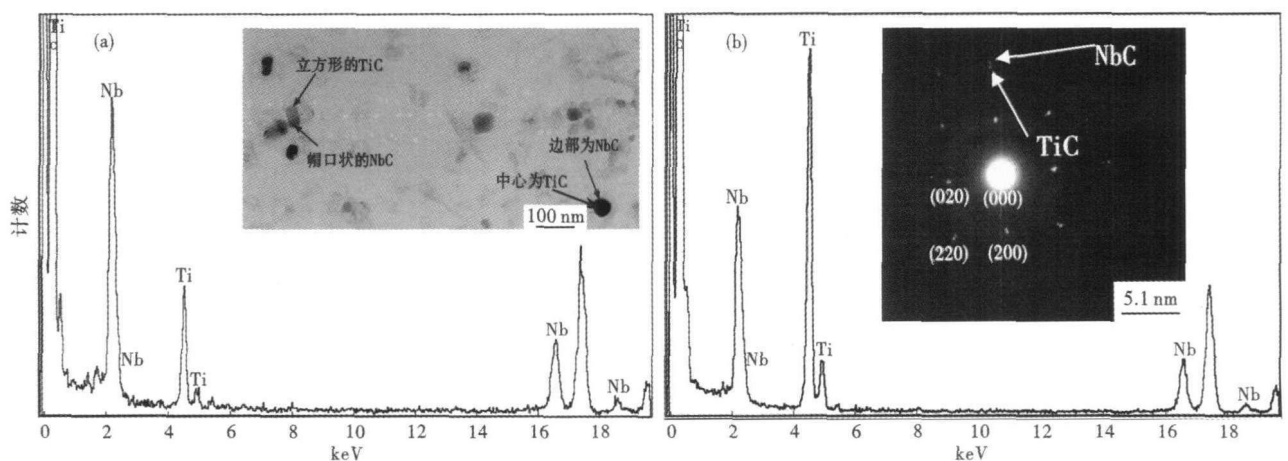


图 4 回火钢板中析出相形貌、衍射斑及能谱(EDS)分析:(a)方形物富 Ti 的(Ti,Nb)C 的 EDS 分析;(b)帽口和圆形边缘富 Nb 的(Nb,Ti)C 的 EDS 分析

Fig. 4 Precipitates morphology, diffraction pattern and energy dispersive spectrum (EDS) analysis in tempered steel plate: (a) EDS of cubic precipitate of (Ti,Nb)C with richened Ti; (b) EDS of edge of cap and round precipitates of (Nb,Ti)C with richened Nb

长 54 nm, 宽 40 nm, 帽状物析出尺寸大小为 45 nm; 圆形析出物, 中间为方形析出物。圆形的析出物为 30 ~ 45 nm。图 4(a, b) 中的能谱线分别为复合析出相方形物和帽口及圆形析出相心部和边缘的 EDS (Energy Disperse Spectroscopy) 分析, 方形物为富 Ti 的 (Ti, Nb)C, 帽口和圆形边缘为富 Nb 的 (Nb, Ti)C。图 4(b) 析出物的衍射花样为两套斑点, 经过计算, 确定为 NbC 和 TiC。

TiC 和 NbC 这两种化合物均为面心立方结构<sup>[7]</sup>, 钢在奥氏体过程中, 且晶格常数相近 (0.432 8, 0.447 0 nm), 它们的碳氮化物可以相互作用形成复合析出相<sup>[8]</sup>。在热力学及动力学都有利的情况下, 通过扩散, NbC 在 TiC 表面以共格的方式形核, 回火温度在 640 °C 时, NbC 的固溶度积较小, 所以 NbC 相在回火过程中迅速长大。这种 NbC 与 TiC 相相互依存析出的关系, 改变了 TiC 单一相

的特性, 有利于提高钢的性能。

铜在桥梁钢中是提高其抗腐蚀性能的重要元素, 但同样可以起到析出强化作用<sup>[9, 10]</sup>。钢在轧后冷却速度快, 大部分溶质原子来不及扩散, 析出量较少, 室温组织中含有过饱和的 Cu 等溶质原子。由于轧制变形时产生大量的位错和空位, 畸变能增加为回火过程中过饱和 Cu 的析出提供了场所, 有利于 Cu 原子的析出。图 5 为回火后 Cu 的析出, 析出形状基本上为圆形, 大小为 3 ~ 30 nm。图 5 中曲线为铜的析出物 EDS 分析。铜在钢中的析出物极为细小, 尺寸在纳米级范围内, 这种弥散析出会造成钢的强化<sup>[11]</sup>。

### 3 结论

(1) 通过合理的成分设计和控轧控冷工艺, 640 °C 回火 3 h 后可以得到屈服强度为 650 MPa, 抗拉强度为 730 MPa, 伸长率为 20%, -40 °C 低温冲击功为 176.3 J 的高性能桥梁用钢。钢板的组织为粒状贝氏体、板条贝氏体及部分准多边形铁素体组成。

(2) 溶解度较低的立方形 TiC 在高温区首先析出, 在随后的控轧控冷过程中, 继续长大和析出。贝氏体板条上有大量位错线, NbC 沿位错线析出, 大小在 25 nm 以下。

(3) 经过 640 °C 回火 3 h 后, 位错线减少, 大量 NbC 析出相依附 TiC 颗粒形核并长大, 形成复合夹杂物。

(4) 在回火过程中, 由于轧制变形时产生大量的位错和空位, 畸变能增加, 为回火过程中过饱和 Cu 的析出提供了场所, 出现了 Cu 原子的析出, 大小在 30 nm 以下, 这种弥散析出会造成钢的强化。

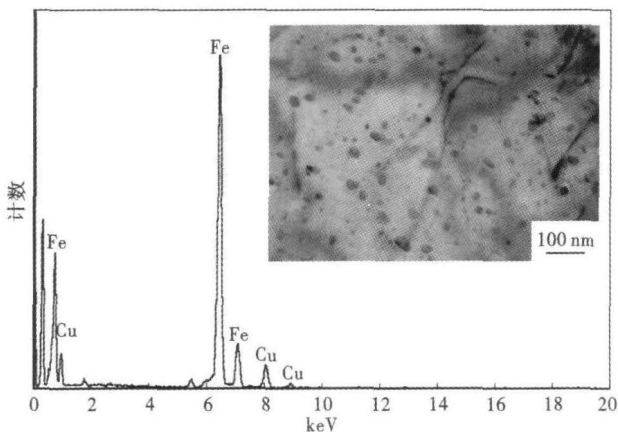


图 5 回火钢板中铜的析出形貌和能谱分析

Fig. 5 Morphology of copper precipitates in tempered steel plate and its EDS analysis

### 参考文献

- 1 陆匠心, 王国栋. 一种 Nb-Ti 微合金钢微合金碳氮化物析出行为的研究. 钢铁, 2005, 40(9): 69
- 2 温永红, 唐 荻, 武会宾, 等. F40 级船板低温韧性机理. 北京科技大学学报, 2008, 7(30): 724
- 3 齐俊杰, 黄云华, 张 跃. 微合金化钢. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 4 Djahazi M. Influence of Boron Distribution on Precipitation and Recrystallization in Hot Worked Austenite. Montreal, Canada: McGill University, 1989
- 5 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 6 陈颜堂, 郭爱民, 李平和. Nb-Ti 微合金化超低碳低合金高强度钢中第二相的析出行为. 金属热处理, 2007, 32(9): 51
- 7 Charl Eux M, Pool E Wj, Mil Itzer M, et al. Precipitation Behavior and its Effect on Strengthening of an HSLA-Nb/Ti Steel. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32A: 1635
- 8 Drian H A, Pickering F B. Effect of Ti Addition on Austenite Grain Growth Kinetics of Medium Carbon V-Nb Steels Containing 0.008% ~ 0.18% N. Material Science and Technology, 1991, 7(2): 176
- 9 Garcia C I, Mujahid M, Dearlo A J. Proceedings of the International Symposium on High Performance Applications. Cleveland, OH, 1995
- 10 Fox A G, Mikalac S, Vassilaros M G. Speich Symposium Proceedings. ISS, Warrendale, PA, USA, 1992
- 11 康永林, 陈庆军, 王克鲁, 等. 700 MPa 级低碳贝氏体钢的热处理工艺研究. 材料热处理, 2005, 26(3): 96

吴保平 (1986-), 男, 北京科技大学硕士研究生, 高性能桥梁钢研究。

收稿日期: 2010-11-09