



Ti 微合金化对高锰钢组织和性能的影响

潘胡江¹, 杨新明¹, 李光强², 杨治争², 霍旭东²

(1 安徽海螺川崎装备制造有限公司, 芜湖 241136;

2 武汉科技大学钢铁冶金及资源利用教育部重点实验室, 武汉 430081)

摘要:研究了 Ti 微合金化对 Mn18 钢组织和力学性能的影响, 并分析了 Mn18 钢锤头失效的原因。结果表明, Ti 微合金化在 Mn18 钢中具有细化晶粒、提高冲击韧性、伸长率、强度和硬度等作用, 在 Mn18 钢加入 0.10% 和 0.30% 的 $w[\text{Ti}]$ 时, 随着 Ti 含量增加, 高锰钢的硬度增大、强度提高, 冲击韧性和延伸性也均呈优化趋势, 继续增加 $w[\text{Ti}]$ 至 0.51% 时, 除布氏硬度继续增大外, $K_{\text{I}2}$ 数值及稳定性、强度稳定性、伸长率等指标均出现下降趋势, 高锰钢属于高氮奥氏体钢, 加入 Ti 后迅速析出大量 TiN, 作为异质核心, 起到系列有益作用, 加入量过大, 则 TiN 类夹杂物的尺寸过大, 且出现局部聚集, 将对 Mn18 钢的性能稳定性造成不利影响, 也易于导致 Mn18 锤头断裂失效。在 Mn18 钢中使用 Ti 微合金化, 为保证其有益效果, 其含量不应超过 0.30%。

关键词: Ti 微合金化; Mn18 高锰钢; 力学性能; 夹杂物; 失效

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00107 **中图分类号:** TG142.72

Effect of Ti Microalloying on the Structure and Properties of High Manganese Steel

Pan Hujiang¹, Yang Xinming¹, Li Guangqiang², Yang Zhizheng², Huo Xudong²

(1 Anhui Conch Kawasaki Equipment Manufacturing Co., Ltd., Wuhu 241136, China;

2 Key Laboratory For Ferros Metallurgy and Resource Utilization of Ministry of Education, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: The effects of Ti microalloying on the microstructure and mechanical property of Mn18 steel were studied, and the reasons for the failure of Mn18 hammer heads were analyzed. The results show that Ti microalloying has the effects of refining grain, increasing impact toughness, elongation, strength and hardness in Mn18 steel. When 0.10% and 0.30% $w[\text{Ti}]$ are added to Mn18 steel, as the Ti content increases, the hardness and strength of high manganese steel increase, and the impact toughness and elongation also show an optimization trend. When it continues to increase Ti to 0.51%, in addition to the continuous increase of Brinell hardness, the $K_{\text{I}2}$ value and stability, strength stability, the elongation and other indicators all have a downward trend. High manganese steel belongs to high nitrogen austenitic steel, and after adding Ti, a large amount of TiN is rapidly precipitated as a heterogeneous core, playing a series of beneficial roles. If the addition amount is too large, the size of TiN type inclusions is too large and local aggregation occurs, which has a negative impact on the performance stability of Mn18 and is easily prone to fracture and failure of Mn18 steel hammer heads. To ensure its beneficial effect, the content of Ti microalloying used in Mn18 steel should not exceed 0.30%.

Key Words: Ti Micro-alloying; Mn18 High Mn Steel; Mechanical Property; Inclusions; Failure of Product

高锰钢因具有生产工艺简单、成本较低, 耐磨性能好等特点, 被广泛用于矿山、冶金、水泥、农机等行业高冲击载荷条件下的耐磨件。晶粒粗大以及晶界碳化物过量析出造成的晶界脆性, 是影响高锰钢性能和服役周期的重要因素^[1-2]。基于不同的应用场景, 不同行业的学者和技术人员开展了高锰钢的生产过程工艺优化、多维合金化、变质处理以及热处理工艺等方面的研究^[3-8], 以实现高锰钢的纯净化、晶粒细化、碳化物析出控制、以及耐磨性能提

升等目标。

Ti 作为一种活性极强的元素, 在高碳、高氮^[2]的奥氏体高锰钢的凝固过程中, 可以高效与 C、N 结合, 在凝固之前形成 TiN、Ti(C, N) 等微粒, 该类微粒熔点高, 可以作为奥氏体的非自发结晶核心, 增加晶粒数, 从而细化晶粒^[6-8], 同时, 由于 Ti 与 C 结合, 形成了晶内碳化物, 从而减少了碳化物在晶界的析出, 理论上也能够减轻晶界脆化趋势, 优化高锰钢的韧性和疲劳性能。与 Nb、V 等合金化元素相比, Ti

的性价比明显更高,在高锰钢中使用Ti进行微合金化,具有理论上的可行性和现实的经济性。

本文以Ti微合金化Mn18钢为基础,研究不同的Ti合金含量对高锰钢组织、性能以及对服役稳定性等的影响。

1 试验材料及方法

试验工艺流程为:首批加料→送电加热→补充加料→合金化→炉内铝脱氧→出钢(钛铁置于浇包底部,实现出钢过程Ti微合金化)→浇注→脱模→铸件加热→水韧处理→表面打磨→交货。选取未添加Ti的常规Mn18高锰钢及不同Ti加入量的Mn18高锰钢Y型试样对比组织和力学性能,浇注温度统一为1 500 ℃,浇注成品后,采用统一工艺进行强韧处理,之后跟踪对比锤头使用情况。试验对比用高锰钢成分见表1。

以不同微合金化路径生产的高锰钢成品Y型试样为研究对象,通过拉伸性能、冲击韧性、晶粒度以及硬度等指标进行对比。其中圆棒试样拉伸试验机为Z600E,冲击试验采用10 mm×10 mm×55 mm的U形缺口试样,在PSW750拉伸试验机上进行,布氏硬度试验机为ABK-100,金相试样和缺陷试样经切割、镶嵌制样、打磨和抛光后,使用扫描电镜结合能谱(FEI QUANTA 4000&EDAX Genesis)分析夹杂物和析出物,用5%硝酸酒精溶液腐蚀并结合盐酸擦洗,在金相显微镜下对组织进行观察分析和评级。

2 试验结果与分析

2.1 Ti微合金化对Mn18钢晶粒度的影响

从不同实验钢取样,镶嵌、打磨、抛光后腐蚀,在金相显微镜下观察,心部组织如图1所示。

由图1可以看出,所有试样心部均为单一的奥氏体组织,与不加入Ti的Mn18原试样相比,加入不同Ti含量的高锰钢,其晶粒度均有一定程度的细化,且基本随着加入量的增加,晶粒细化的趋势越明显。

2.2 不同Ti含量Mn18钢中夹杂物特征

取不同组试验试样心部在扫描电镜下观察典型夹杂物的特性,结果如图2所示。图2(a)为M1试样中沿晶界微裂纹分布的铝酸钙类复合夹杂物形貌,图2(b)为M2试样中以 Al_2O_3 为核心生长的TiN夹杂物形貌,图2(c)为M3试样中沿晶界分布的MnS(块状)及TiN与Ti(C,N)(条状)夹杂物形貌。M4试样中TiN的合并特征如图3所示,局部的TiN簇团聚集如图4所示。

从图2~图4可以看出,随着Ti含量的增加,Mn18钢中TiN和Ti(C,N)的析出量和尺寸逐步增加,Ti含量越多,TiN和Ti(C,N)呈多点析出的特点越明显, $w[Ti]$ 达到0.51%时,析出物合并长大或簇团状聚集的趋势更为突出,实际的宏观聚集区域径向长度可达厘米级尺度。

2.3 Ti微合金化对Mn18钢力学性能的影响

微合金化前后,每组试样的中心部位力学性能

表1 不同Ti含量Mn18试验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of different Ti contents in Mn18 test steel

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Al	Ti	N	O
M1	1.14	0.37	17.9	0.021	0.011	0.93	0.52	0.11	0.002 1	0.005 2	0.002 3
M2	1.17	0.35	18.1	0.022	0.014	0.88	0.51	0.12	0.140 0	0.005 5	0.001 9
M3	1.19	0.33	17.6	0.024	0.010	0.92	0.50	0.10	0.300 0	0.006 1	0.001 7
M4	1.15	0.36	18.0	0.019	0.016	1.02	0.54	0.09	0.510 0	0.005 3	0.001 6

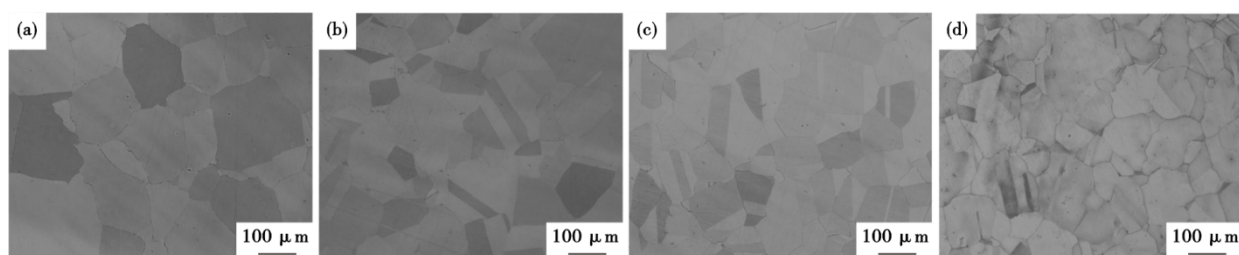


图1 不同Ti含量Mn18试样的组织形貌:(a)M1,(b)M2,(c)M3,(d)M4

Fig. 1 Microstructure morphology of different Ti contents in Mn18 samples: (a) M1, (b) M2, (c) M2, (d) M4

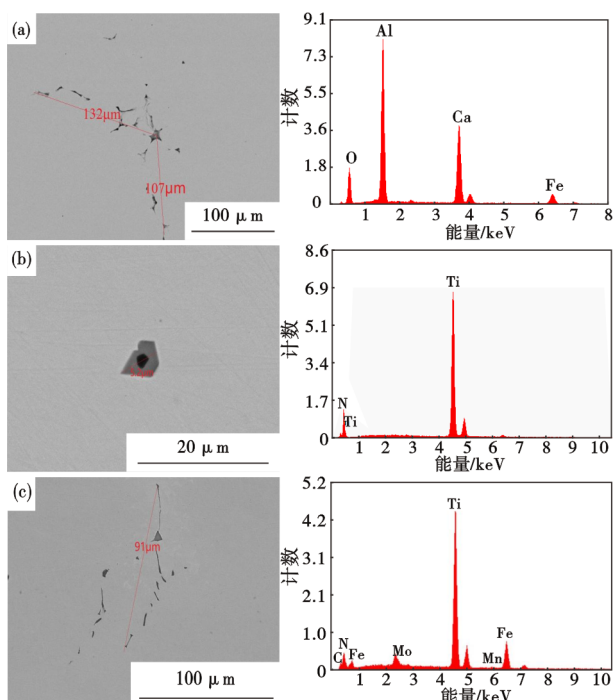


图2 不同Ti含量高锰钢试样SEM视场下的夹杂物形貌及EDS成分分析结果:(a) M1中铝酸钙类复合夹杂物,(b) M2中以 Al_2O_3 为核心生长的TiN夹杂物,(c) M3中MnS(块状)及TiN与Ti(C,N)(条状)夹杂物

Fig. 2 Inclusion morphology and EDS composition analysis results of high manganese steel samples with different Ti contents under SEM field of view: (a) calcium aluminate complex inclusions in M1, (b) TiN inclusions with Al_2O_3 as the core in M2, and (c) MnS (block) and TiN and Ti(C, N) (strip) inclusions in M3

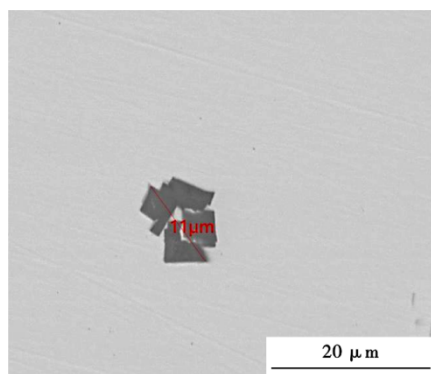


图3 M4试样中TiN的合并特征

Fig. 3 Merge characteristics of TiN in sample M4

检测结果如图5所示。

从图5可以看出,加入0.10%和0.30%的 $w[\text{Ti}]$ 之后,Mn18钢的冲击韧性较原试样M1提高明显,在 $w[\text{Ti}]$ 含量0.30%时,M3的 K_{U2} 数值较M1提高50%以上,继续增Ti至0.51%,冲击韧性开始出现剧烈波动, K_{U2} 均值下降,重复验证结果也基本相似。硬度

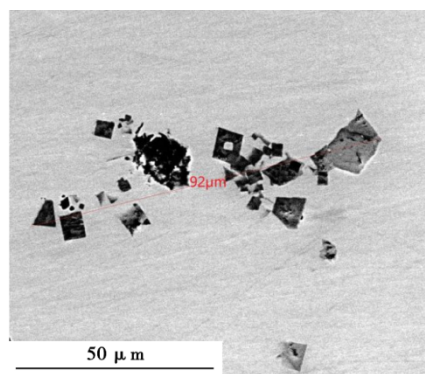


图4 M4试样中局部的TiN簇团聚集

Fig. 4 TiN cluster aggregation in sample M4

和抗拉强度随着加入 $w[\text{Ti}]$ 为0.10%和0.30%而增大, $w[\text{Ti}]$ 继续增加至0.51%时,硬度仍有轻微的增大趋势,然而,屈服和抗拉强度均出现低值,推测局部出现异常断裂的情况。伸长率随Ti含量增加基本保持稳定, $w[\text{Ti}]$ 增加超过0.50%时,伸长率较 $w[\text{Ti}]$ 含量0.30%时出现均值下降和波动范围扩展。

2.4 含Ti的Mn18钢锤头失效分析

4组成分的锤头经检验出厂后应用于立式破碎机,在4个月服役周期后,M2和M3锤头正常使用,M1锤头虽然磨损量相对较大,但仍可正常使用,M4出现断裂失效,取该失效锤头制样进行分析,相关结果如图6、图7所示。

从图6和图7可以看出,M4成分的失效锤头断面呈脆断特征,垂直于断面内密布向钢基延伸的裂纹,从裂纹向钢基内延伸的特征以及其中的夹杂物成分可以看出,TiN和Ti(C,N)在一定区域内呈连续性的、超大范围的聚集,造成区域内钢基和晶界出现分离,晶界强度断崖式下降,在锤头工作过程中,夹杂物的聚集导致材料内局部应力集中而产生裂纹并扩展,最终引起锤头断裂失效。

2.5 分析与讨论

高锰钢液冷却过程中,在凝固前沿将首先出现钛和氮结合而析出TiN的行为,其析出趋势比TiC的析出趋势强一个数量级,TiN热力学方程如式(1)所示^[9-12]。

$$[\text{Ti}] + [\text{N}] = \text{TiN} \quad (1)$$

$$\Delta G^0 = -291\,000 + 107.91T \quad (2)$$

$$\lg(a_{\text{Ti}} \cdot a_{\text{N}}) = \lg K_{\text{TiN}} = 5.673 - 15\,200.8/T \quad (3)$$

式(3)中 K_{TiN} 为TiN析出时的平衡活度积,该数值与钢液凝固前沿的温度直接相关,结合相互作用系数以及钢液中Ti、N的含量,可计算出实际活度积 Q_{TiN} 结合表1的成分数据,浇注温度1500℃(1773K)

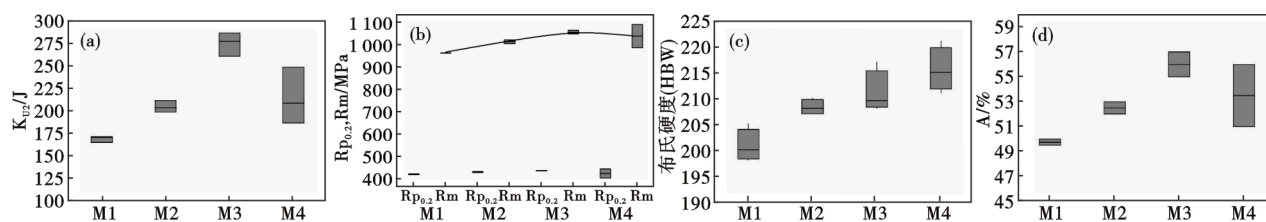


图5 不同Ti含量高锰钢试样的力学性能:(a)常温冲击 K_{U2} , (b)拉伸强度, (c)布氏硬度, (d)伸长率

Fig. 5 Mechanical properties of high manganese steel with different Ti content: (a) impact K_{U2} at room temperature, (b) tensile strength, (c) brinell hardness, (d) elongation

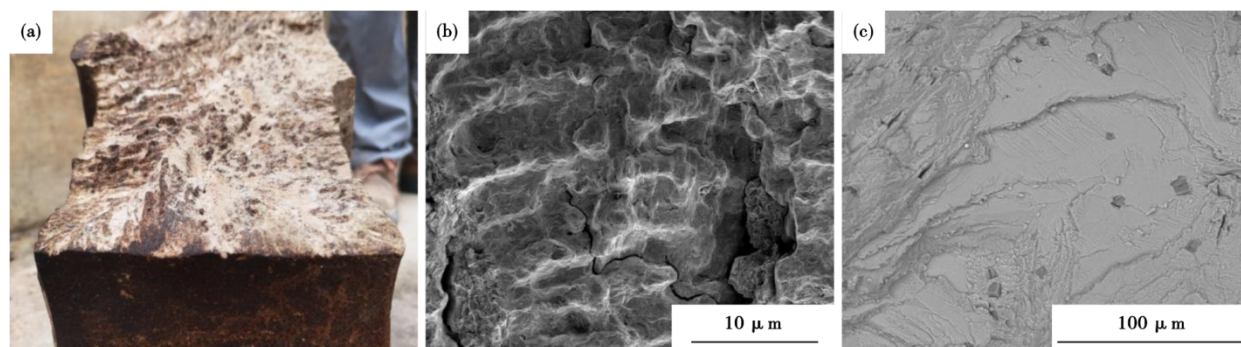


图6 Mn18钢锤头形貌:(a)断裂界面形貌, (b)断面, (c)裂纹宏观形貌及TiN类夹杂物分布微观形貌

Fig. 6 Morphology of Mn18 steel hammer head γ : (a) fracture interface morphology, (b) cross section, (c) crack macro morphology and TiN inclusion distribution micro morphology

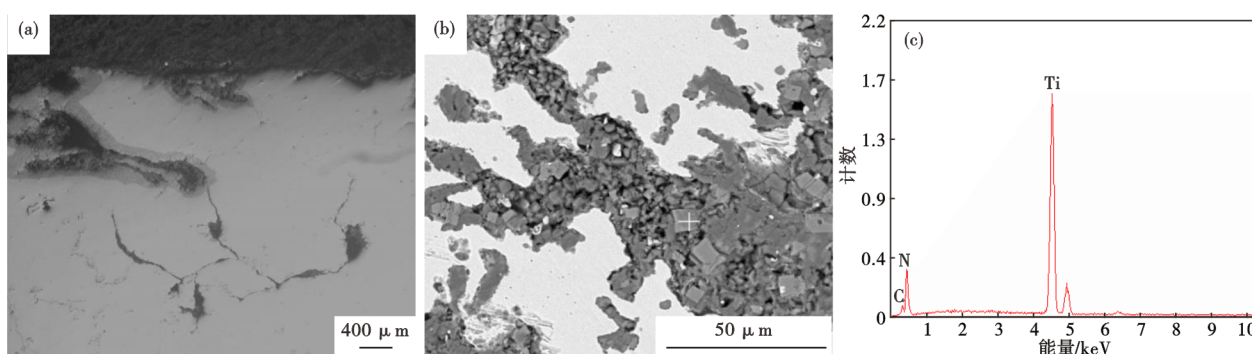


图7 断裂界面裂纹形貌及裂纹内聚集物的SEM形貌与EDS成分分析:(a)断裂界面向钢基延伸的裂纹形貌, (b)裂纹内大范围聚集的块状TiN, (c)块状TiN的EDS成分分析

Fig. 7 SEM morphology and EDS composition analysis of fracture interface crack morphology and aggregates in cracks: (a) crack morphology of the fracture interface extending towards the steel base, (b) block aggregation of TiN within cracks, (c) EDS composition analysis of block TiN

时, M2~M4的实际活度积约为0.014 3~0.015 7, 而平衡的活度积仅为0.001 26~0.001 28, 说明在浇注温度条件下, TiN已开始析出, 同样, 可计算出Ti(C, N)在此类条件下也开始大量析出, 但由于Ti与N的结合趋势比Ti与C结合形成TiC和Ti(C, N)高一个数量级^[12], 析出物以TiN为绝对多数, 故将以TiN的析出分析为主。

而TiN长大的动力学过程可表示为^[9]

$$r \frac{dr}{dt} = \frac{M_s \rho_m}{100 M_m \rho_s} D_N \{w[N] - w[N]_{eq}\} \quad (4)$$

积分后可以得到:

$$r = \sqrt{\frac{M_s}{50 M_m} \cdot \frac{\rho_m}{\rho_s} D_N \{w[N] - w[N]_{eq}\} \tau} \quad (5)$$

式中, r 为生成TiN的半径, m; τ 为由局部冷却速率决定的凝固时间, s; M_m 和 M_s 分别为铁原子量(0.056 kg/mol)和TiN的分子量(0.062 kg/mol); ρ_m 和 ρ_s 分别为熔融状态钢液的密度 7 070 kg/m³ 和固态TiN的密

度 $5\ 394\ \text{kg/m}^3$; D_N 为氮的扩散系数 ($D_N=3.25\times 10^{-3}\text{e}^{-11\ 500/(RT)}$, cm^2/s); $w[\text{N}]$ 为钢液的凝固前沿溶质 N 的实际质量分数, %; $w[\text{N}]_{eq}$ 为与 TiN 平衡时溶质氮的质量分数, %。

由式(5)可知, TiN 的尺寸、凝固时间和溶质实际浓度与和 TiN 平衡的浓度差正向相关, 由于式(3)算出的与 TiN 平衡的溶质氮质量分数 $w[\text{N}]_{eq}$ 数值很小, 因此, TiN 的生长尺寸较大, 同时, N 含量保持稳定的情况下, Ti 含量越高, TiN 尺寸越大。

高锰钢属于奥氏体钢, 其中的 N 含量稳定在较高水平, 因此, 少量 Ti 的加入, 在液相中即可迅速生成大量的高熔点 TiN 微颗粒, 在凝固速度均匀、适中的条件下, TiN 颗粒作为异质形核核心, 从而细化晶粒, 且纳米级 TiN 的大量存在, 引起奥氏体的高密度位错^[13], 两种作用的协同效应, 明显优化综合性能, 表现为晶粒细化、冲击韧性提升、伸长率增加、强度和硬度也增大。如果不断增加 Ti 的含量, 这些以 TiN 为主的颗粒将会持续长大, 并可能碰撞结合, 在局部聚集而恶化晶界, 则在总体强度继续增加的基础上, 该区域其强度、硬度和均匀性将出现明显波

动, 若加上铸件尺寸较大, 凝固速度较慢, 聚集的区域将会蔓延得更大, 在强韧化热处理过程中, 这些析出物无法回溶, 最终出现因 TiN 大量聚集形成的钢基不连续区域, 在使用过程中, 以该区域为起点, 引起撕裂, 最终造成高锰钢锤头等铸件的失效^[14-16]。结合本文的相关试验和分析, 为保证力学性能、夹杂物分布及服役寿命的平衡, Mn18 钢中的 $w[\text{Ti}]$ 含量不宜超过 0.30%。

3 结论

(1) Ti 微合金化的 Mn18 钢, 随着 $w[\text{Ti}]$ 含量从 0.10% 增加至 0.50% 以上, 晶粒逐步细化。

(2) $w[\text{Ti}]$ 含量从 0.10% 增加至 0.50%, Mn18 钢试样的冲击韧性、伸长率、强度和硬度总体逐步增加, 但是当 $w[\text{Ti}]$ 超过 0.50% 时, 以上性能指标出现明显波动。

(3) 随着 Ti 含量的增加, Mn18 钢试样中以 TiN 为主的夹杂物数量增多、尺寸增大, 结合和聚集的趋势更加明显。Ti 含量过高造成的 TiN 超大范围聚集, 是造成 Mn18 锤头断裂失效的直接原因。

(4) Ti 微合金化提高了 Mn18 钢的力学性能, 但是 $w[\text{Ti}]$ 的含量不宜超过 0.30%。

参考文献

- [1] 张增志. 耐磨高锰钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [2] 黄希祐. 钢铁冶金原理[M]. 3 版. 北京: 冶金工业出版社, 2002.
- [3] 陈慧琴, 刘建生, 郭会光. 氮对 Mn18Cr18N 护环钢高温力学性能的影响[J]. 特殊钢, 2005, 26(6): 20-22.
- [4] 徐国富, 李晓源, 时捷. 热变形对高氮奥氏体不锈钢 Mn18Cr18N 组织和显微硬度的影响[J]. 特殊钢, 2013, 34(2): 68-70.
- [5] 孔令种, 邓志银, 朱苗勇. 中高锰钢在真空精炼过程中的气化行为[J]. 特殊钢, 2018, 39(4): 17-19.
- [6] 姜启川, 李章, 王守实, 等. Ti 在铸态奥氏体锰钢中的作用[J]. 金属学报, 1990, 26(4): 130-134.
- [7] 吴海平. 钕钛微合金化对铸态中锰钢组织和性能的影响[J]. 铸造设备与工艺, 2011(6): 12-13.
- [8] 苏日嫫. 加钛处理高锰钢的研究[J]. 钢铁研究, 1993, 21(6): 23-28.
- [9] 雷家柳. 过共析帘线钢中钛夹杂的析出机理及其控制[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2016: 92-94.
- [10] 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): 801-804.
- [11] 苏春霞, 陈本文, 杨晰, 等. 开发的 1900 MPa Ti 微合金化低合金超高强钢组织和性能[J]. 特殊钢, 2021, 42(2): 60-63.
- [12] 元海全, 雍岐龙, 雍兮, 等. 0.02~0.05Ti 微合金化钢中 Ti (C, N) 的 Ostwald 熟化规律[J]. 特殊钢, 2010, 31(1): 4-5.
- [13] 程晓农, 戴起勋, 王安东. 奥氏体钢层错能与 ϵ 马氏体相变[J]. 钢铁研究学报, 2003, 15(2): 55-58.
- [14] 王文焱, 元亚莎, 喻惠武, 等. TiN 纳米颗粒在 ZGMn13 中存在形式及对基体微观形貌的影响[J]. 钢铁, 2014, 49(11): 64-67+79.
- [15] 傅排先, 张文宁, 康秀红, 等. 厚大高锰钢铸件微裂纹形成机理研究[J]. 铸造, 2007, 56(4): 409-411+415.
- [16] 傅排先, 康秀红, 夏立军, 等. 微合金化对厚断面高锰钢铸件中夹杂物形成的影响[J]. 铸造, 2010, 59(12): 1337-1340.