

· 产品研发 ·



中碳 CrMo 钢中 Ti、Nb 液析形貌及生成机理分析

蒋 乔, 张 健, 倪燕红

(大冶特殊钢有限公司, 黄石 435001)

摘 要:通过观察微合金 Ti、Nb、V 在 42CrMo 钢连铸坯中的液析形貌,以及液析经加热轧制后的变化,同时,采用热力学计算的方式推导液析生成机理。结果表明,在含 $w[\text{Ti}]0.012\%$ 、 $w[\text{Nb}]0.030\%$ 、 $w[\text{V}]0.030\%$ 、 $w[\text{N}]0.0035\%$ 的 42CrMo 钢 410 mm×530 mm 连铸坯中,可观察到 Ti、Nb 以复合碳氮化物的形式析出,形成微米级液析, $w[\text{Ti}]$ 较高(70%~83%)的多呈多边形块状, $w[\text{Nb}]$ 较高(70%~85%)的多呈薄膜状或不规则块状,液析中基本不含 V 元素;Ti 和 Nb 的碳氮化物液析可互溶并共同生长,Nb 含量较高的液析以 Ti 含量较高的液析为核心长大为块状,部分液析以含硫夹杂物为核心形核并长大;连铸坯心部的碳氮化物液析较多,并且尺寸较大(最长达 35 μm),连铸坯表面的数量较少,尺寸较小(10 μm 以下);连铸坯经 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 加热并轧制后,液析可部分回溶,数量减少,尺寸减小,并且在轧制过程中破碎。

关键词:Ti; Nb; CrMo; 微合金; 中碳钢; 液析

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00105 **中图分类号:** TG156.6

Analysis of Morphology and Formation Mechanism of Ti and Nb Liquid Precipitation Phase in Medium Carbon CrMo Steel

Jiang Qiao, Zhang Jian, Ni Yanhong

(Daye Special Steel Co., Ltd., Huangshi 435001, China)

Abstract: The morphology of the liquid precipitation phase of micro alloys Ti, Nb, and V in 42CrMo steel continuous casting billets was observed, as well as the changes of the liquid precipitation phase after heating and rolling, then the formation mechanism was derived by using thermodynamic calculations. The results showed that Ti and Nb precipitated in the form of composite carbonitrides can be observed in 42CrMo steel 410 mm × 530 mm continuous casting billets with Ti 0.012%, Nb 0.030%, V 0.030%, N 0.0035%, which was formed a micrometer scale liquid precipitation phase. Those with higher Ti content (70%~83%) were mostly polygonal blocks, while others with higher Nb content (70%~85%) were mostly thin films or irregular blocks, and no significant V segregation in the liquid phase; The carbonitrides precipitation phases of Ti and Nb can dissolve and grow together, the liquid precipitation with higher Nb content grew into blocks with the liquid precipitation with higher Ti content as the core, while some phases nucleate and grew with sulfides as the core or basal planes; There were many carbonitrides liquid precipitation phase in the center of continuous casting billets, and their sizes were relatively large (up to 35 μm), but its quantity and size under the surface were relatively small (below 10 μm); After heating and rolling the continuous casting billet at 1 200 $^{\circ}\text{C}$, liquid precipitation phase can be partially dissolved, resulting in a decrease in quantity and size, and it will break during the rolling process.

Key Words: Ti; Nb; CrMo; Micro Alloy; Medium Carbon Steel; Liquid Precipitation Phase

微合金 Ti、Nb、V 与钢中的 C、N 有较强的结合能力,在轧制、锻造等过程中析出细小而弥散的纳米级碳化物、氮化物和碳氮化物,起到钉扎晶界、析出强化、氢陷阱等作用,从而显著提升钢材的强度、塑性、抗腐蚀性等各项性能指标,因此,微合金化在钢铁行业中的应用十分广泛,如管线用低碳低合金高强度钢板、汽车及机械领域用中碳微合金非调质钢棒、油田用中碳合金调质钢管等等^[1-7]。但在中高碳钢中,由于碳含量较高,Nb 的碳化物更易析出并长大,甚至在液态中析出微米级的碳化物,这样不但

起不到微合金应有的作用,反而可能恶化其高温塑性,导致铸坯表面或心部开裂,造成批量次品甚至废品,因此,很多厂家对微合金元素尤其是 Nb 在中碳钢中的使用持非常谨慎的态度,这极大的制约了微合金化在中碳钢领域的使用。有作者已经对 Nb 在中碳钢中的微米级液析开展了研究^[8-9],但都是针对单一的 Nb 微合金化工艺。随着人们对钢材性能要求越来越高,中碳钢 Ti、Nb、V 复合微合金化工艺的尝试也越来越多^[10-12],因此,有必要对复合微合金化的液析行为进行分析。

本文选择在机械、油田、风电等行业中常用的42CrMo圆钢为试验钢种,观察微合金Ti、Nb、V在连铸坯及热轧材中的液析相的成分及形貌特征,并用热力学计算的方式推导其生成过程,以期为大生产时的成分设计和工艺调整提供依据。

1 试验材料及方法

试验材料选用42CrMo钢,在此基础上增加了微合金元素Ti、Nb和V,化学成分见表1。采用JMatPro软件,计算得出该42CrMo钢的熔点为1445℃,A₃点为777℃,A₁点为745℃。

表1 复合微合金化42CrMo钢化学成分(质量分数)

											%
C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ti	Nb	V	N	
0.40	0.25	0.75	0.013	0.004	1.12	0.20	0.012	0.030	0.030	0.0035	

采用120 t转炉→120 t LF→120 t RH→连铸(410 mm×530 mm)→铸坯缓冷→连铸坯再加热(1200℃)→半连续轧制,成品规格为φ180 mm。

在微合金化42CrMo钢连铸坯和热轧材横截面的心部、近表面分别取金相试样,研磨、抛光并采用硝酸酒精溶液腐蚀后,采用扫描电镜(SEM)观察微合金碳氮化物的析出形貌及其成分。热轧材金相试样上微合金碳氮化物尺寸较小,难以寻找,为提高碳氮化物和基体的对比度,采用抛光后直接检测的方式。

2 试验结果与分析

在连铸坯和热轧材横截面的心部及表面取金相试样,用SEM可观察到不同形貌特征和化学成分的微米级微合金液析。此外,在连铸坯心部试样上

有许多因钢液补缩不充分而形成的缩孔,在缩孔表面可观察到呈不完全生长状态的微合金液析,这有助于推断其生长过程。为便于区分及描述,将Ti含量较高、Nb含量较低的碳氮化物液析($w[\text{Ti}]70\% \sim 83\%$, $w[\text{Nb}]17\% \sim 30\%$)统称为TiNb,而将Ti含量较低、Nb含量较高的碳氮化物液析($w[\text{Ti}]15\% \sim 30\%$, $w[\text{Nb}]70\% \sim 85\%$)统称为NbTi。因C、N原子序数较小,扫描电镜能谱分析难以精确定量,因此在成分分析时,C、N不计入测量数据。

2.1 连铸坯中的液析

2.1.1 铸坯中心

微合金化42CrMo钢连铸坯心部Ti、Nb液析形貌如图1所示。图1(a)为边角整齐的灰色多边形块状TiNb,形状特征类似于TiN,最大尺寸接近20 μm, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为82.79%、17.21%;图1(b)为形状不规则的白亮色块状NbTi,常与MnS夹杂物伴生,尺寸略小,约3~5 μm, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为16.66%、83.34%;图1(c)是位于缩孔边缘的凝固晶粒交界处的长条状NbTi,厚度约2 μm,长度可达35 μm以上, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为19.85%、80.15%,在与长条状液析末端相连接的缩孔表面,可观察到成分相似的碎片状NbTi,可推断该液析整体呈薄膜状。三种形貌的析出物中均未发现V元素。

微合金化42CrMo钢连铸坯心部Ti、Nb液析成分分布如图2所示。图2(a)为覆盖于缩孔表面、呈薄膜状的NbTi,进一步印证了图1(c)的真实形貌, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为29.91%、70.09%;在NbTi表面有方块状TiNb, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为68.41%、31.59%;图2(b)中的NbTi呈片层状,在片层表面又有新的NbTi片层垂直向上生长,并呈现出颗粒状结构, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为25.56%、74.44%,从SEM面

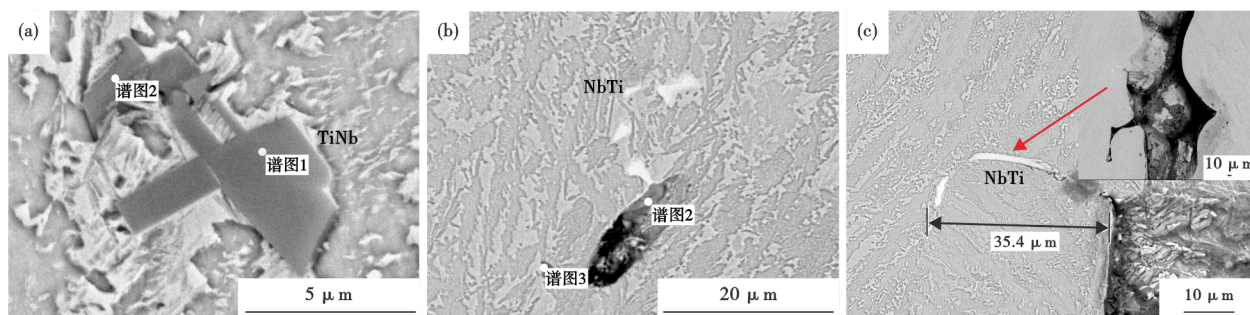


图1 微合金化42CrMo钢连铸坯心部Ti、Nb液析形貌:(a)多边形块状TiNb,(b)形状不规则的块状NbTi,(c)缩孔边缘的长条状NbTi

Fig. 1 Morphology of Ti and Nb liquid precipitation phase in the center of microalloyed 42CrMo steel continuous casting bloom : (a) polygonal block TiNb, (b) irregular block NbTi, (c) long strip NbTi at the edge of shrinkage hole

扫描图可以清晰的看出 Nb、Ti 的分布,但 V 的偏聚现象不明显。结合图 1、图 2 可知,Ti 含量较高的 TiNb 趋向于生成多面体结构,而 Nb 含量较高的 NbTi 趋向于生成层状、薄膜状或不规则形状。

微合金化 42CrMo 钢连铸坯中心缩孔表面 Ti、Nb 液析形貌如图 3 所示。图 3(a)为缩孔表面呈三角形和矩形的 Ti、Nb 液析产物。从图 3(b)中可看到附着在 MnS 夹杂物表面的多边形内核,内核表面 $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为 26.92%、73.08%。从图 3(c)可看出 NbTi 的片层状结构,片层中有与图 2(b)类似的颗粒,不同位相的片层之间有明显的界面, $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 与前者类似,为 29.38%、70.62%。推测首先是在钢液中的 MnS 颗粒表面形成 Ti 含量较高的 TiNb 多面体液析,随后 NbTi 以 TiNb 多面体为核心,以 TiNb 多面体的某个面为基面,逐层向外生长,并将内核包裹其中。在液析生长后期,可能因外部条件的不稳定性和多变性,最终生成如图 1(b)所示的不

规则形状。而在温度相对较低、处于凝固末期的钢液中,液析的生长受到各方向晶粒边界的限制,趋于形成如图 1(c)、图 2(a)所示的薄膜状结构。

2.1.2 铸坯近表面

微合金化 42CrMo 钢连铸坯表面 Ti、Nb 液析形貌如图 4 所示。在连铸坯近表面观察到 Ti、Nb 的碳氮化物液析数量远少于心部,尺寸也更加细小,仅观察到少量 2~5 μm 的不规则块状,如图 4(a)所示,以及长度约 10 μm 、宽度不足 1 μm 的长条状 NbTi,如图 4(b)所示。图 4(a)下方的三角形 NbTi 的色泽从左下至右上依次变浅,由浅灰色直至亮白色,其 $w[\text{Ti}]$ 依次为 30.27%、22.52%、10.23%,Ti 含量依次降低,Nb 含量依次升高,可看出 Nb 含量越高,颜色越浅,这与 Nb 原子质量分数比 Ti 更大,能谱扫描时电子激发更多有关,这一规律也可用来大致判断同一视场中液析的 Ti、Nb 分布情况。图 4(b)中 $w[\text{Ti}]$ 、 $w[\text{Nb}]$ 分别为 26.91%、73.09%。

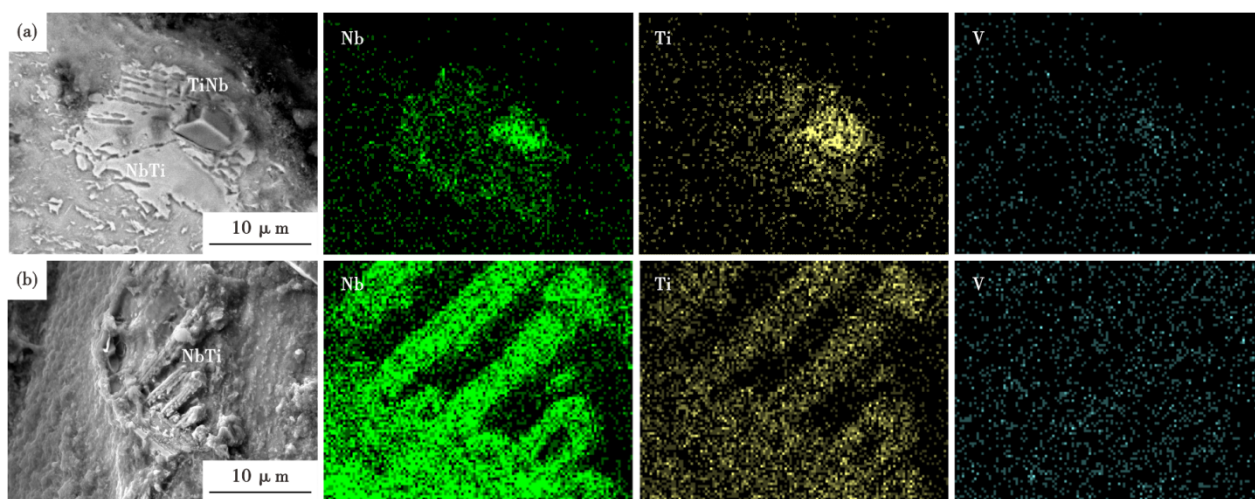


图 2 微合金化 42CrMo 钢连铸坯心部 Ti、Nb 液析成分分布:(a)块状 TiNb 及薄膜状 NbTi,(b)片层状 NbTi

Fig. 2 Composition Distribution of Ti and Nb liquid precipitation phase in the center of micro alloyed 42CrMo steel continuous casting bloom : (a)block TiNb and thin-film NbTi, (b)the lamellar NbTi

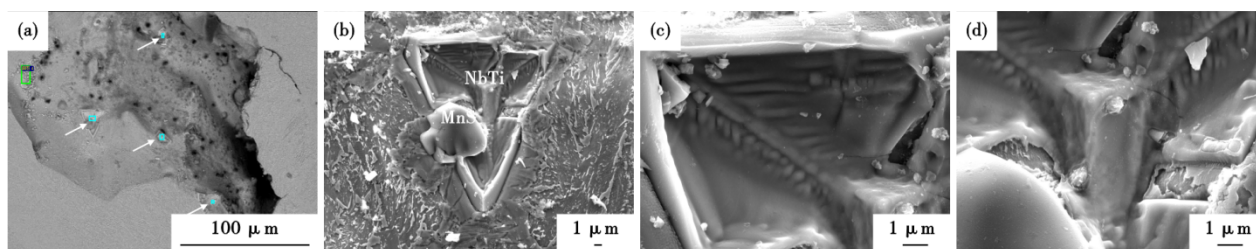


图 3 微合金化 42CrMo 钢连铸坯中心缩孔表面 Ti、Nb 液析形貌:(a)缩孔表面析出物分布;(b)NbTi 整体形貌;(c)NbTi 左上角形貌;(d)NbTi 核心形貌

Fig. 3 Morphology of Ti and Nb liquid precipitation phase on the surface of central shrinkage of micro alloyed 42CrMo steel continuous casting bloom : (a) distribution of shrinkage hole surface precipitate, (b)NbTi overall morphology, (c)NbTi upper left corner morphology(d)NbTi core morphology

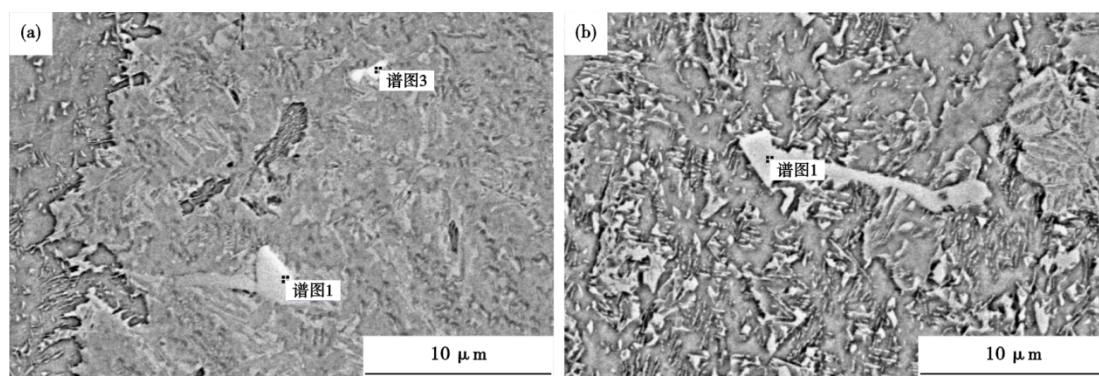


图4 微合金化42CrMo钢连铸坯表面Ti、Nb液析形貌 (a)不规则块状;(b)长条状;

Fig. 4 Morphology of Ti and Nb liquid precipitation on the surface of micro alloyed 42CrMo steel continuous casting bloom: (a) irregular block, (b) long strip

2.2 热轧圆钢中的液析

2.2.1 圆钢心部

微合金化42CrMo钢连铸坯经1 200 °C加热后轧制成 $\phi 180$ mm圆钢,在心部取样并研磨抛光,观察Ti、Nb析出物,其形貌如图5所示。可观测到附着在MnS夹杂物表面,或以深灰色TiNb为核心的块状NbTi,单个尺寸可接近20 μm ,如图5(a)(b)所示;在TiNb的心部,可发现含Mg、Al、Ca、S的细小夹杂物,如图5(c)所示;另外观察到呈链状的沿轧制方向延伸的NbTi,在末端附近有经轧制后变形的MnS夹杂,如图5(d)所示,这应该大颗粒NbTi在变形过程中破碎形成的。

2.2.2 圆钢近表面

在圆钢近表面未观察到明显的微米级TiNb和NbTi液析产物,说明经过1 200 °C的长时间加热,原连铸坯表面的微米级液析可大部分溶解或在变形时破碎。

3 讨论

3.1 微合金固溶度积计算

为了大致估算各种碳氮化物的开始析出温度,

从而推断其析出及溶解行为,选择表2中几个常用的固溶度积公式^[13]。计算时设定:C、N、Ti、Nb、V浓度分别为0.40%,0.003 5%,0.012%,0.03%,0.03%;不考虑元素间的相互作用;假设C、N与各微合金元素分别单独反应并且反应充分进行;微合金析出量达到90%视为析出结束。

计算得TiN在液相中的析出温度为1 255 °C,而在此温度下,42CrMo钢实际是处于凝固状态,即在本文中Ti、N浓度条件下,不足以在液相中析出TiN。计算得TiN在奥氏体中的开始析出温度为1 346 °C,在1 066 °C析出量达到90%,即析出结束温度约为1 066 °C,Ti和N的浓度比为3.43,接近TiN分子的理想质量配比3.42(Ti原子量为47.867,N原子量为14.006),可认为基体中的Ti、N在1 066 °C左右全部以TiN的形态析出。计算得TiC的开始析出温度为1 108 °C,虽然略高于TiN析出结束温度1 066 °C,但此时基体中绝大多数Ti已被N消耗,Ti余量低于0.002%,生成的TiC基本可忽略不计。同理,NbN、VN的开始析出温度分别为981 °C、914 °C,而此时N已全部以TiN的形式被消耗掉,因此Nb、V也不会以NbN、VN的形式析出。

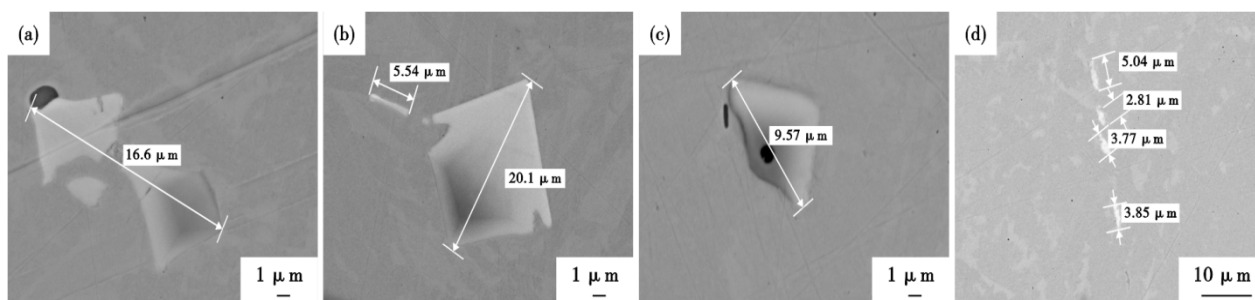


图5 微合金化42CrMo热轧圆钢心部Ti、Nb析出物形貌:(a)、(b)、(c)块状;(d)链状

Fig. 5 Morphology of Ti and Nb compounds in the center of micro alloyed 42CrMo hot rolled bar: (a), (b), (c) block; (d) chain

表 2 Ti、Nb、V 碳氮化物固溶度积公式及计算结果

Table 2 Formula and calculation results of solid solubility product of Ti、Nb、V carbonitride

序号	析出物	固溶度积公式	析出开始温度/℃	析出结束温度/℃
1	TiN(液)	$\lg[\text{Ti}][\text{N}]_{\text{液}} = -13\,500/T + 4.46$	1 255	—
2	TiN	$\lg[\text{Ti}][\text{N}] = -15\,490/T + 5.19$	1 346	1 066
3	TiC	$\lg[\text{Ti}][\text{C}] = -7\,000/T + 2.75$	1 108	880
4	NbC	$\lg[\text{Nb}][\text{C}] = -6\,770/T + 2.26$	1 346	1 034
5	NbN	$\lg[\text{Nb}][\text{N}] = -8\,500/T + 2.80$	981	811
6	VN	$\lg[\text{V}][\text{N}] = -8\,330/T + 3.46$	914	—
7	VC	$\lg[\text{V}][\text{C}] = -9\,500/T + 6.72$	826	—

然而,42CrMo 钢中含 0.40% 左右的 C、Nb、V 可以和 C 反应,析出 NbC、VC。计算得 NbC 的开始析出温度为 1 346 ℃,和 TiN 开始析出温度相对接近。而当 $w[\text{C}]$ 为 0.16% 时,NbC 的开始析出温度计算值仅为 940 ℃,这说明在铸坯冷却过程中,NbC 在中碳钢中比在低碳钢中更加容易析出。

按以上计算结果,推得微合金化 42CrMo 钢中各种碳氮化物的大致析出顺序为:1 346 ~ 1 066 ℃析出 TiN;1 346 ~ 1 034 ℃析出 NbC,914 ℃开始析出 VN。

3.2 微合金的碳氮化物实际析出过程

实际观察到的微合金碳氮化物析出与以上计算有所不同。凝固过程中形成的宏观偏析区中,C、N 因选分结晶原因在凝固前沿富集,而凝固前沿富集的 S、P 等有害元素会降低凝固温度,从而导致碳氮化物在液相中提前析出,形成大颗粒的微米级析出物^[13-15]。首先是在液相中析出块状 TiN。由于 NbC 开始析出温度与 TiN 相对接近,而且都具有较为简单的面心立方点阵结构,点阵常数也相差很小,容易互溶,一部分 Nb 以 TiN 为核心析出并长大,有研究显示,对于 NbC/TiN 界面,C/Ti 终端的 NbC (111)/TiN (111)的界面能最低,因而 NbC 在 TiN 析出物表面形核优先以 $[1\bar{1}0](111)\text{NbC} // [1\bar{1}0](111)\text{TiN}$ 共格关系外延生长^[16],因此,可形成与 TiN 类似的形貌,如图 4 所示。此外,因 MnS 析出温度高于 TiN 和 NbC,并且三者错配度很小,一部分 TiN 和 NbC 以 MnS 为形核质点析出,最终将颗粒状 MnS 包裹起来,当 MnS 颗粒较大时,则与其形成共生形貌^[17]。在 C 聚集比较严重的晶粒前沿,Nb 也会以图 1(c)和图 2 所示的薄膜状 NbC 形式单独析出。另外考虑到析出动力学的影响,以及一部分 Ti、Nb 在凝固末期以大颗粒液析的形式被消耗掉,当钢液全部凝固后,固态基体中 Ti、Nb 含量实际会低于熔炼成分,这样碳氮化物在奥氏

体中的析出会滞后于计算值。

与连铸坯心部相比,连铸坯近表面的微合金碳氮化物尺寸更小,数量更少,可知其在近表面的析出行为与心部略有不同。究其原因,一方面是因为连铸坯表面温降速度远远大于心部,液析来不及充分完成,另一方面是因为表面的成分偏析,尤其是 C 元素的偏析小于心部。

3.3 微合金液析的溶解与破碎

根据表 2 中的固溶度积公式,计算得在 1 200 ℃充分加热后,TiN、NbC 分别可溶解 67% 和 60%,这与热轧圆钢中 Ti、Nb 微米级析出物数量明显减少、尺寸明显减小的观察结果相对应。这部分溶解掉的微合金元素在随后的轧制变形及降温过程中,仍能重新析出纳米级碳氮化物,起到细化晶粒和析出强化的作用。而剩余未溶的微米级碳氮化物仍然保留在基体中。从图 5 可看出,大颗粒及薄膜状的碳氮化物液析会在轧制后拉长变形并破碎。

3.4 微合金液析相的危害及改进建议

当 Ti、Nb 以微米级大颗粒碳氮化物液析的形式析出时,会产生一系列的负面影响。一是消耗了有效的微合金元素,使纳米级碳氮化物析出数量减少,钉扎晶界、析出强化等作用减弱;二是在树枝状晶间及晶界偏析处析出,进一步降低基体连续性,对第 I 区热塑性造成不良影响,从而可能导致表面纵向裂纹和中心裂纹的产生^[18];三是大量颗粒状、薄膜状的微米级析出物在中心聚集,在采用中心穿轧工艺生产无缝钢管类产品时,易导致内壁缺陷;四是类似于有害夹杂物,影响疲劳、高温持久等服役性能。

针对以上问题,结合本文微米级碳氮化物的形成机理,可以从以下几个方面制定改进措施:一是合理的成分控制,如减少 P、S 等降低钢液凝固点的有害元素,同时减少可作为碳氮化物析出核心的 MnS 夹杂,满足性能要求的前提下,C、Nb 按中下限

控制;二是采用合理的连铸参数,以及电磁搅拌、轻压下等技术,减少铸坯成分偏析,尤其是二分之一半径及中心位置的碳偏析^[19];三是铸坯充分加热,使大颗粒碳氮化物充分回溶^[8,20-21];四是结合产品特点有选择性的使用微合金化工艺,例如风电紧固件用圆钢,因连铸坯型较小,整体冷速较快,微米级碳氮化物不易析出,同时总压缩比大,破碎效果显著,或者钻铤用圆钢,需在棒材中心掏孔,中心偏析不会影响最终产品性能。

4 结论

(1)在含 $w[\text{Ti}] 0.012\%$ 、 $w[\text{Nb}] 0.030\%$ 、 $w[\text{V}] 0.030\%$ 、 $w[\text{N}] 0.0035\%$ 的 42CrMo 钢 410 mm×530 mm 连铸坯中,可观察到微米级的含 Ti、Nb 的复

合碳氮化物液析相,Ti 含量较高的多呈多边形块状,Nb 含量较高的多呈薄膜状或不规则块状,液析相中基本不含 V 元素;

(2)Ti 和 Nb 的碳氮化物液析相可互溶并共同生长,Nb 含量较高的液析相可以 Ti 含量较高的液析相为核心长大为块状,部分液析相以硫化物夹杂为核心或基面形核并长大;

(3)连铸坯心部的微米级碳氮化物数量较多,尺寸较大,最长达 35 μm ,连铸坯表面的微米级碳氮化物则数量较少,尺寸较小,在 10 μm 以下;

(4)连铸坯经 1200 $^{\circ}\text{C}$ 加热并轧制成 $\phi 180$ mm 圆钢后,微米级碳氮化物可部分回溶,使数量减少,尺寸减小,并且在轧制过程中会随变形拉长并破碎。

参考文献

- [1] Shi X B, Yan W, Wang W, et al. Effect of microstructure on hydrogen induced cracking behavior of a high deformability pipeline steel[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2015, 22(10): 937-942.
- [2] Zhao M C, Yang K. Strengthening and improvement of sulfide stress cracking resistance in acicular ferrite pipeline steels by nano-sized carbonitrides [J]. Scripta Materialia, 2005, 52 (9) : 881-886.
- [3] 李 阳, 张永健, 惠卫军, 等. 1 500 MPa 级高强度钢 42CrMoVNb 的氢吸附行为[J]. 金属学报, 2011, 47 (4) : 423-428.
- [4] 李 阳, 张永健, 惠卫军, 等. 高强度钢 42CrMoVNb 的氢致延迟断裂行为[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(12): 35-39+59.
- [5] 徐正彪, 王延革, 刘启森, 等. 120 t BOF-LF-CC 板坯-8 mm 板流程 Nb-Ti 微合金化大梁钢 750L 的开发与实践[J]. 特殊钢, 2021, 42(6): 43-46.
- [6] 方 磊, 左秀荣, 姜金星, 等. 深海 Nb-Ti 微合金化 X65MO 管线板管强度和韧性研究[J]. 特殊钢, 2021, 42(1): 86-90.
- [7] 杨维宇, 张凤明, 李智丽, 等. 1 200 MPa 新型 Nb-V 微合金化贝氏体钢轨钢的组织转变及性能[J]. 特殊钢, 2020, 41(5): 48-51.
- [8] 谢 有, 邓向阳, 李仕超, 等. 含 0.029% 铌 F40MnVS 钢连铸坯微米级大颗粒 NbC 特征及生成机理研究[J]. 特殊钢, 2023, 44 (1): 49-54.
- [9] 谢 有. 含铌、钛 H13 钢凝固过程大尺寸碳氮化物的析出及控制[D]. 北京: 北京科技大学, 2017.
- [10] 杨 晰, 苏春霞, 陈本文, 等. 铌-钛微合金化 0.36C-0.83Ni-1.2Cr-0.23Mo 超高强度淬火-210 $^{\circ}\text{C}$ 回火马氏体钢组织与性能[J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 79-81.
- [11] 薛伟江, 屈小波, 王 军, 等. 返红温度对钕钛微合金非调质钢 45MnVTi 组织性能的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42 (6) : 83-86.
- [12] 王利军, 李永超, 王成杰, 等. 铌-钛微合金化中碳硼钢连铸坯的高温力学性能[J]. 特殊钢, 2020, 41(3): 67-71.
- [13] 王有铭, 李曼云, 韦 光. 钢材的控制轧制和控制冷却[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2009.
- [14] 齐俊杰, 黄运华, 张 跃. 微合金化钢[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 80.
- [15] 马 龙, 赵增武, 李 岩, 等. 高 Nb 高强度低合金耐候钢中 Nb、Ti 析出相的特征[J]. 金属热处理, 2015, 40(9): 45-49.
- [16] 熊辉辉. 钢中碳化物析出及其界面行为的第一性原理研究[D]. 上海: 上海大学, 2019.
- [17] 张立峰. 钢中非金属夹杂物[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- [18] 付俊岩, 尚成嘉. 如何用铌改善钢的性能: 含铌钢生产技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 24.
- [19] 张 越, 吕泽安, 马建祯, 等. 轻压下和拉速对 42CrMo 钢 410 mm×530 mm 铸坯轧成 $\phi 195$ mm 材的低倍和中心 C 偏析的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(4): 35-38.
- [20] 任 毅, 高 红, 刘文月, 等. 高强度管线钢铌、钛元素回溶规律研究[J]. 钢铁钒钛, 2020, 41(4): 125-129.
- [21] 崔 毅, 张鹏程, 唐 获, 等. Nb、V、Ti 在微合金钢中回溶规律的研究[J]. 钢铁钒钛, 2007, 28(2): 33-36+42.