



热处理工艺及 Nb 微合金化对 9Ni 钢组织性能的影响

刘朝霞, 孙宪进, 刘俊, 叶建军, 王柯, 徐光琴
(江阴兴澄特种钢铁有限公司研究院, 江阴, 214400)

摘要:为了适应 LNG 燃料罐、储罐使用需要,对 9Ni 钢进行冶炼、轧制关键工艺控制,研究两相区热处理工艺及 Nb 微合金化对组织性能的影响。结果表明,随着亚温淬火温度的升高,屈服强度、抗拉强度、屈强比先降低后升高。随着回火温度的升高,屈服强度与抗拉强度逐渐降低,伸长率升高;当回火温度为 600 °C 时,屈服强度与抗拉强度达到最低值,伸长率达到最高值。亚温淬火态组织呈现大、小晶粒并存状态,有助于降低钢板屈强比。Nb 微合金化 9Ni 钢板成品组织主要为回火索氏体组织及 3%~8% 残余奥氏体。0.015% Nb 的加入使 9Ni 钢平均屈服强度提高约 50 MPa,抗拉强度提高约 40 MPa,-196 °C 横向夏比 V 型冲击吸收能提高约 40 J。

关键词:LNG; Nb 微合金化; 9Ni 钢; 回火索氏体

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00172 **中图分类号:**TG142.1

Effect of Heat-treatment Process and Nb Microalloying on Microstructure and Properties of 9Ni Steel

Liu Zhaoxia, Sun Xianjin, Liu Jun, Ye Jianjun, Wang Ke, Xu Guangqin
(Research Institute of Jiangyin Xingcheng Special Steel Co., Ltd., Jiangyin, 214400, China)

Abstract: To meet the use needs of LNG fuel tanks and storage tanks, the key process control of steel-making and rolling of 9Ni steel were carried, and the influence of two-phase area heat-treatment processes and Nb microalloying on microstructure and properties of 9Ni steel was studied. The results show that with the increase of intercritical quenching (IQ) temperature, the Yield stress (YS), tensile strength (TS) and the ratio between YS and TS (Y/T) decreases firstly, then increases. Subsequently as the tempering temperature increases, the YS and TS gradually decrease, while the elongation increases; When the tempering temperature is 600 °C, the YS and TS reach their lowest values, and the elongation (EL) reaches its peak. The microstructure after intercritical quenching presents distribution of large and small grains, which contributes to the reduction of Y/T ratio of steel plate. The microstructure of Nb micro-alloyed 9Ni steel plate is mainly composed of tempered sorbite structure and 3%~8% reverse austenite. The addition of 0.015% Nb increases the average YS and TS of 9Ni steel by about 50 MPa and 40 MPa, respectively. The impact absorption energy increases by about 40 J tested at -196 °C.

Key Words: LNG; Nb Micro-alloyed; 9Ni Steel; Tempering Sorbite

相比煤炭,作为清洁能源的液化天然气(Liquefied Natural Gas, LNG)燃烧时对环境负荷小。随着工业及民用对液化天然气的需求不断增加,9Ni 低温钢作为用来建造 LNG 运输船、燃料罐、储罐、接收站等主体材料需求量也随之逐年增加。LNG 储存温度约为-162 °C,故建造 LNG 储罐体需要具备高强度的同时,还需要良好的低温冲击韧性。国内外学者对 9Ni 钢的淬火工艺、亚温淬火、回火工艺^[1-5],以及显微组织和强韧性^[6-8]等进行了广泛研究,然而,对于 9Ni 钢成分体系研究甚少,究其原因在于 9Ni 钢中 Ni 合金贵重,试制和生产成本过高。目前,9Ni 钢成分设计主要采用低 C-Mn-Ni 为主的成分体系。虽有研究提出降低 9Ni 钢中的 Ni 含量,加入少量 Cr、Mo 替

代 Ni,达到优化成分的目的^[9-10],但由于 Ni 含量降低,钢板淬透性不足,CCT 曲线中贝氏体区间向左下方移动^[11],淬火后存在大量贝氏体,易导致回火后成品组织为贝氏体与回火索氏体组织,造成钢板强度降低及冲击吸收能降低。已有大量研究发现,Nb 可以有效的在低合金钢中起到良好的组织细化作用,提高钢的强度与韧性^[12-14],另外,热处理工艺是提高 9Ni 钢组织性能的重要保障。因而,本文将重点研究热处理工艺及 Nb 微合金化对 9Ni 钢组织性能的影响。

1 试验材料及方法

试验材料采用 120 t 转炉冶炼,RH 真空脱气处理后送入 120 t LF 炉精炼并进行 Ca 处理,再经过

RH真空脱气,最后连铸成150 mm厚连铸坯,成分控制见表1。试验钢基于通用9Ni钢成分设计,并在钢中加入微量Nb。9Ni钢中Ni合金含量高,钢水流动性差,Si、Al等大型夹杂物难以上浮,同时Si含量过高易导致钢板表面麻点、麻坑、凹坑等表面缺陷,在成分设计中控制Si及Al的含量^[15],并进行O、N、H的控制,从而保证钢的高韧性要求。

将150 mm厚的连铸坯装入步进式加热炉,出钢温度1 200~1 220 °C。钢坯出炉后经高压水除鳞,采用粗轧+精轧两阶段控制轧制,轧制成厚度为30 mm的钢板。粗轧开轧温度1 080~1 150 °C,粗轧后三道道次压下率 $\geq 15\%$ 。待温厚度 ≥ 54 mm。精轧采取高温轧制,开轧温度880~980 °C。轧制完成后钢板直接进行空冷。

为了设定热处理工艺的温度,根据YB/T 5127—2018《钢的临界点测定 膨胀法》的要求,在试验钢板上厚度1/4处取热膨胀试样,在DIL805热膨胀仪上以2 °C/min的升温速率进行升温,得到试样钢的膨胀曲线。经热膨胀仪测定,试验钢的铁素体奥氏体平衡相变开始温度 A_{c1} 为608 °C,结束温度 A_{c3} 为725 °C。在30 mm厚度的9Ni钢板上切取若干尺寸为30 mm×450 mm×400 mm的实验室热处理样坯。采用两相区热处理工艺(QLT淬火+亚温淬火+回火),在实验室加热炉结合水槽进行亚温淬火及回火工艺的研究。样坯从加热炉至水槽时间控制10~22 s。通过设定淬火温度为840 °C,保温时间为60 min;回火温度为560 °C,回火保温时间为120 min;研究亚温淬火保温时间为60 min时,亚温淬火温度分别为620、640、660、680 °C对钢板性能的影响。通过设定淬火温度为840 °C,保温时间为60 min;亚温淬火保温时间为60 min,亚温淬火温度为640 °C;研究回火保温时间为120 min时,540、560、580、600、620 °C不同回火温度对组织性能的影响。

按GB/T 228—2010《金属材料室温拉伸试验方法》在上述样坯上切取标准拉伸试样,拉伸试样为横向全厚度试样,按GB/T 229—2020《金属材料夏比摆锤冲击试验方法》在上述样坯的近表面处切取10 mm×10 mm×55 mm横向冲击试样。在CMT-4105型万能试验机和Instron 9250HV型落锤冲击试验机上测定力学性能。金相试样经研磨、抛光和

4%硝酸酒精溶液腐蚀,然后用LEICA Q550IW光学显微镜和JSM-6700F扫描电镜观测分析微观组织。使用Rigaku X射线衍射仪(XRD)及其定量分析软件进行逆相变奥氏体体积分数测定。

2 试验结果与分析

2.1 亚温淬火工艺对钢板拉伸及冲击性能的影响

当淬火温度为840 °C,分别进行620、640、660、680 °C亚温淬火,回火为580 °C制度下,30 mm厚Nb微合金化9Ni钢板全厚度拉伸性能及钢板近表面处冲击性能情况分别如图1、图2所示。从图1可见,随着亚温淬火温度从620 °C升至680 °C,Nb微合金化9Ni钢屈服强度、抗拉强度、屈强比先降低后升高。当亚温淬火温度为640 °C时,屈服强度、抗拉强度、屈强比都达到最低值;随着亚温淬火温度上升,屈服强度上升幅度显著高于抗拉强度,由此,屈强比也显著上升。当亚温淬火温度升至680 °C时,屈强比达0.94,已经达到LR船级社规范^[13]要求的上限。从图2可见,随着亚温淬火温度从620 °C升至680 °C,Nb微合金化9Ni钢冲击吸收能不断增加,当亚温淬火温度从620 °C升至640 °C时,冲击吸收能有显著提高,随后缓慢增加。当亚温淬火温度为620 °C时,冲击吸收能虽然达到船级社规范要求值(≥ 34 J),但是低于目前技术协议要求(≥ 100 J)。结合拉伸及冲击性能,考虑到焊材匹配,低屈强比材料设计,节能降耗,便于Nb微合金化批量化生产,推荐640 °C为最佳亚温淬火温度。

进一步对比亚温淬火温度为640 °C与680 °C时

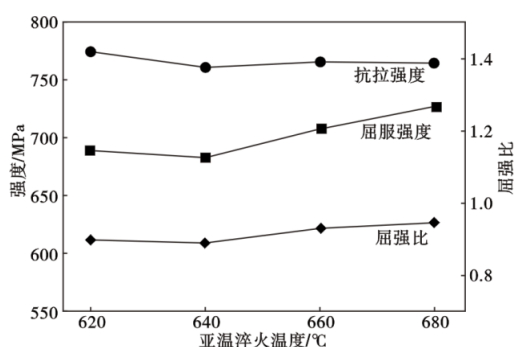


图1 亚温淬火温度对Nb微合金化9Ni钢拉伸性能的影响
Fig. 1 Influence of the IQ temperature on the tensile properties of Nb-microalloyed 9Ni steel

表1 9Ni钢的化学成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of 9Ni steel

C	Si	Mn	P	S	Ni	Nb	O	N	H
≤0.05	≤0.20	0.60~0.80	≤0.005	≤0.002	8.50~9.00	0.010~0.030	≤0.001 0	≤0.004 0	≤0.000 1

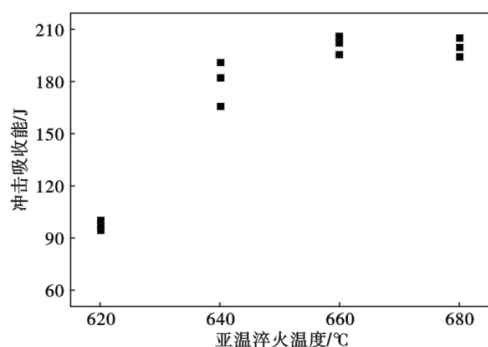


图2 亚温淬火温度对Nb微合金化9Ni钢冲击性能的影响
Fig. 2 Influence of the IQ temperature on the impact properties of Nb-microalloyed 9Ni steel

的Nb微合金化9Ni钢组织,如图3所示。其中图3(a)显示640℃亚温淬火态组织形态,可以看出,经亚温淬火后,原始奥氏体晶粒呈现明显大、小晶粒并存状态,这种状态有助于降低钢板屈强比。图3(b)显示680℃亚温淬火态组织形态,可以看出,经亚温淬火后,虽然也存在大、小晶粒并存的原始奥氏体晶粒,但是大、小晶粒的尺寸差距不如640℃亚温淬火态组织明显,且平均原始奥氏体晶粒尺寸也小于640℃亚温淬火态的。因而导致经同为回火为580℃制度下,680℃亚温淬火制度下的成品屈服强度高高于640℃亚温淬火制度下的成品屈服强度,屈强比高于640℃亚温淬火制度下的成品屈强比。

2.2 回火工艺对钢板组织性能的影响

当淬火温度为840℃,亚温淬火温度为640℃,回火温度分别为540、560、580、600、620℃,Nb微合金化9Ni钢拉伸试验结果如图4所示。从图4可见,当回火温度为540℃时,屈服强度与抗拉强度分别为725、760 MPa,随着回火温度的升高,屈服强度与抗拉强度逐渐降低,当回火温度为600℃时,屈服强度与抗拉强度分别降低至最低值660、746 MPa,当回火温度为620℃时,屈服强度与抗拉强度显著上升至750 MPa与812 MPa。图4还显示9Ni钢伸长率随回火温度的升高而增加,当回火温度达600℃时,伸长率达到峰值24%,随后显著降低,当回火温度为620℃时,伸长率仅有19%,刚达到标准最低要求。这是因为,当回火温度≤600℃时,低于Ac₁温度时,材料组织为回火索氏体,随着回火温度升高,回火索氏体中铁素体片层尺寸不断长大,导致强度变低,屈强比也随之变低,使得屈服强度比抗拉强度降低更加明显,因铁素体片层增大,伸长率上升。当回火温度为620℃时,进入铁素体奥氏体转变相区,发生了铁素体奥氏体相变,钢中存在一定量的

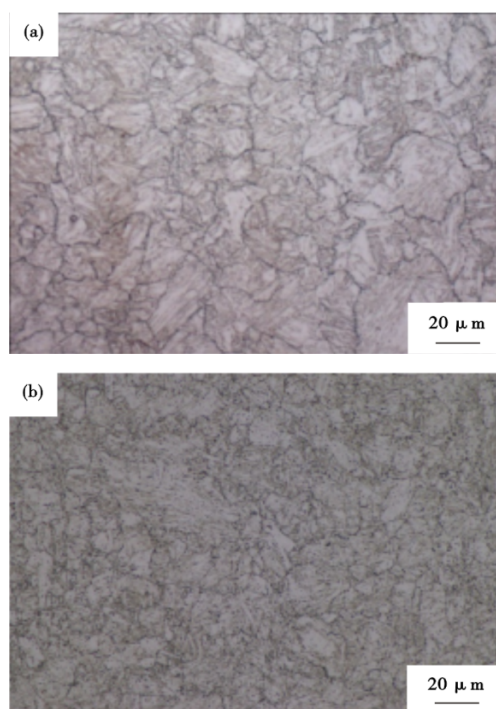


图3 亚温淬火温度对Nb微合金化9Ni钢组织的影响:(a) 640℃亚温淬火态,(b) 680℃亚温淬火态

Fig. 3 Influence of the IQ temperature on the microstructure of Nb-microalloyed 9Ni steel : (a) 640 °C IQ state, (b) 680 °C IQ state

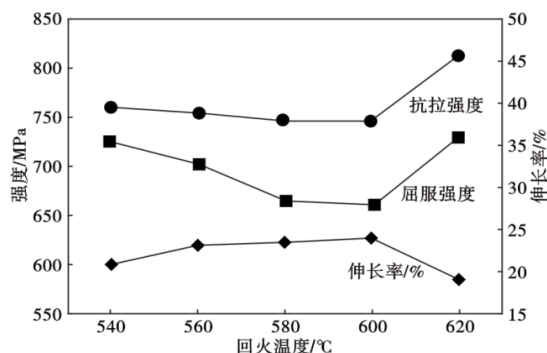


图4 回火温度对Nb微合金化9Ni钢拉伸性能的影响
Fig. 4 Influence of the tempering temperature on the tensile properties of Nb micro-alloyed 9Ni steel

奥氏体,导致屈服强度与抗拉强度升高显著的同时,材料的伸长率降低。

虽然回火温度为600℃时,屈服强度与抗拉强度分别降低至最低值660 MPa与746 MPa,强度满足交货要求,伸长率最为优异,但是考虑到试验钢的铁素体奥氏体平衡相变开始温度Ac₁为608℃,而回火炉设备的精度及生产控制存在波动,批量一次检验合格率100%难以保证,故推荐最佳回火温度为580℃。

当淬火温度为840℃,亚温淬火温度为640℃,

回火温度 580 °C 热处理制度下钢板最终金相组织、扫描电镜下组织如图 5 所示。上述热处理制度下, XRD 残余奥氏体扫描图谱结果如图 6 所示。可见, 上述热处理制度下 Nb 微合金化 9Ni 钢板成品组织主要为回火索氏体组织及少量残余奥氏体组织。图 5(a) 显示上述热处理制度下, Nb 微合金化 9Ni 钢板厚度 1/4 处组织为回火索氏体组织, 亮色区域主要为碳含量较低的铁素体相, 暗色区域为碳含量较高的渗碳体薄膜。回火索氏体的铁素体有因碳扩散而长大趋势, 形成针状铁素体片层, 这种组织有利于钢铁材料的低温冲击韧性及塑性, 并具备一定止裂性。其中图 5(b) 是对图 5(a) 所示区域置于扫描电镜下进一步放大倍数观察结果。暗色区域为碳含量较低的铁素体片层, 除了初始奥始体晶粒多尺度存在之外, 尽可能使回火索氏体中铁素体片层长大也是降低 Nb 微合金化 9Ni 钢板屈强比的一种有效手段。而亮色区域为 C 富余量较高的地方, 经仔细观察可见, 除了典型形状的渗碳体薄膜, 还有不规则形状的碳含量较高的区域。为了辨别组织, 进一步将该区域, 置于 XRD 设备中进行扫描, 扫描图谱如图 6 所示, 并经 Rigaku X 射线衍射仪自带软件分析计算, 该热处理制度下微合金化 9Ni 钢板含有 3.90% 逆相变奥氏体^[16-18]。通过同样的方法测定其它回火制度下的 9Ni 钢, 结果表明, 本研究下 Nb 微合金化 9Ni 钢逆相变奥氏体量介于 3%~8%。

2.3 Nb 添加对 9Ni 钢性能影响

采用连铸坯批量按上述轧制及最佳热处理工艺进行 Nb 微合金化 9Ni 钢小批量、批量试制。并选取大生产同为 150 mm 厚连铸坯生产 12~50 mm 的 0.015%Nb 微合金化与未 Nb 微合金化 9Ni 钢, 对强度与低温韧性进行统计比较分析, 如图 7 所示。对比了室温下的钢板横向拉伸强度及 -196 °C 横向夏比 V 型冲击吸收能。图 7(a)~(c) 与图 7(d)~(f) 分别显示不含 Nb 与含 Nb 的 9Ni 钢屈服强度、抗拉强度及 -196 °C 冲击吸收能。其中, 未 Nb 微合金化 9Ni 钢屈服强度为 630~700 MPa, 抗拉强度为 680~730 MPa, -196 °C 冲击吸收能为 95~240 J。而 Nb 微合金化 9Ni 钢屈服强度为 655~775 MPa, 抗拉强度为 690~800 MPa, -196 °C 冲击吸收能为 160~270 J。无论是 Nb 微合金化还是未 Nb 微合金化的 9Ni 钢板强度、韧性都满足 GB/T 37602—2019《船舶及海洋工程用低温韧性钢》要求。但微量(0.015%)Nb 的加入使 9Ni 钢平均屈服强度提高约 50 MPa, 抗拉强度提高约 40 MPa,

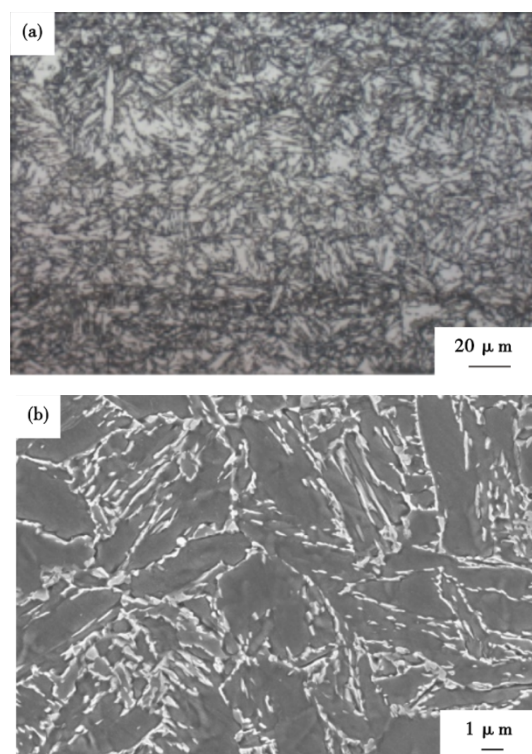


图 5 亚温淬火 640 °C 下 9Ni 钢回火后的组织形貌: (a) 金相组织, (b) SEM 组织

Fig. 5 Microstructure morphology of 9Ni steel after tempering at subtemperature quenching 640 °C : (a) metallographic microstructure, (b) SEM microstructure

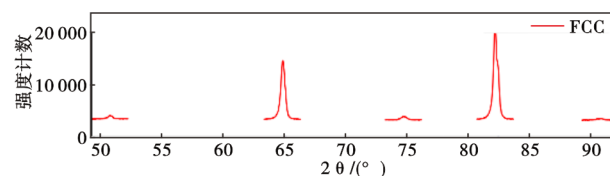


图 6 亚温淬火 640 °C 下 9Ni 钢回火后 X 射线衍射仪扫描图谱

Fig. 6 Scanning figure of 9Ni steel after IQ at 640 °C and tempering under X-ray diffraction

-196 °C 横向夏比 V 型冲击吸收能提高约 40 J。可见, Nb 微合金化对 9Ni 钢的强度及冲击韧性起到显著提升作用。

3 结论

通过对 9Ni 钢进行冶炼、轧制关键工艺控制, 研究两相区热处理工艺对组织性能的影响, 获得了关键工艺窗口以及最佳工艺参数, 分析统计生产中同规格段 Nb 微合金化 9Ni 与未 Nb 微合金化 9Ni 钢批量结果, 结果表明, Nb 微合金化 9Ni 钢组织性能更加优异, 满足 LNG 储罐建造需要。

(1) 随着亚温淬火温度的升高, 屈服强度、抗拉强度、屈强比先降低后升高。

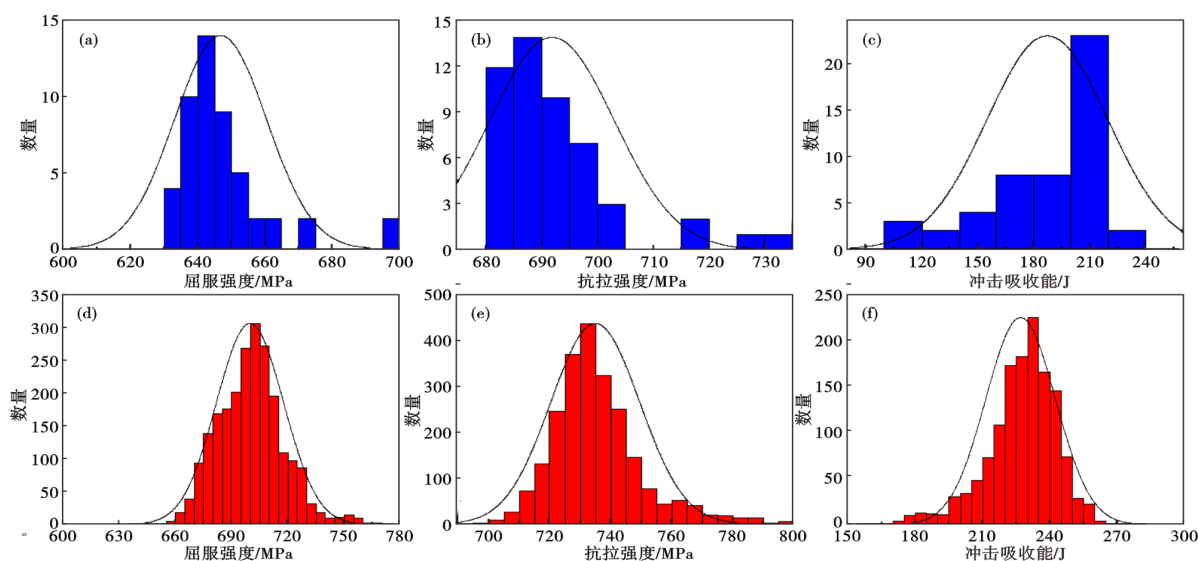


图 7 Nb 微合金化对 9Ni 钢性能的影响: 未 Nb 微合金化 (a) 屈服强度, (b) 抗拉强度, (c) 冲击吸收能; Nb 微合金化 (d) 屈服强度, (e) 抗拉强度, (f) 冲击吸收能

Fig. 7 Influence of Nb microalloying on the properties of 9Ni steel: without Nb microalloying (a) yield strength, (b) tensile strength, (c) impact absorption energy; Nb microalloying (d) yield strength, (e) tensile strength, (f) impact absorption energy

(2) 随着回火温度的升高, 屈服强度与抗拉强度逐渐降低, 伸长率升高; 当回火温度为 600 °C 时, 屈服强度与抗拉强度达到最低值, 伸长率达到最高值。

(3) 亚温淬火态组织呈现大、小晶粒并存状态, 有助于降低钢板屈强比。

(4) Nb 微合金化 9Ni 钢板成品组织主要为回火索氏体组织及 3% ~ 8% 残余奥氏体。

(5) 0.015% Nb 的加入使 9Ni 钢平均屈服强度提高约 50 MPa, 抗拉强度提高约 40 MPa, -196 °C 横向夏比 V 型冲击吸收能提高约 40 J。

参考文献

- [1] 谢章龙, 刘振宇, 陈俊, 等. 9Ni 钢薄板的奥氏体化温度及强化因素分析[J]. 钢铁研究学报, 2011, 23(9): 37-41.
- [2] 于雄, 徐伟, 刘洋. 热处理工艺对 5 mm 9Ni 钢板性能的影响[J]. 特殊钢, 2021, 42(2): 72-74.
- [3] 杨跃辉, 蔡庆伍, 武会宾, 等. 两相区热处理过程中回转变奥氏体的形成规律及其对 9Ni 钢低温韧性的影响[J]. 金属学报, 2009, 45(3): 270-274.
- [4] 谢章龙, 刘振宇, 陈俊, 等. 双相区保温温度对 9Ni 钢组织性能的影响及增韧机理[J]. 材料热处理学报, 2013, 34(5): 51-57.
- [5] 杨秀芝, 华文林, 杨春杰, 等. 800 °C 至 500 °C 冷却时间对 9Ni 低温钢相变行为和微观结构的影响[J]. 特殊钢, 2017, 38(5): 10-12.
- [6] 雷鸣, 郭蕴宜. 9%Ni 钢中沉淀奥氏体的形成过程及其在深冷下的表现[J]. 金属学报, 1989, 25(1): 13-17.
- [7] Du W S, Cao R, Yan Y J, et al. Fracture behavior of 9% nickel high-strength steel at various temperatures [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 486(1-2): 611-625.
- [8] Fultz B, Kim J I, Kim Y H, et al. The chemical composition of precipitated austenite in 9Ni steel [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17(6): 967-972.
- [9] 曹宏玮, 罗兴宏, 刘实. 淬火温度对 7Ni 钢低温力学性能的影响[J]. 材料研究学报, 2018, 32(5): 388-394.
- [10] 许立雄, 武会宾, 牟丹. 两相区淬火对 7Ni 钢微观组织和力学性能的影响[J]. 材料工程, 2018, 46(8): 113-119.
- [11] 何雪松, 左鹏鹏, 吴晓春. Ni 对新型压铸模具钢连续冷却转变规律的影响[J]. 材料热处理学报, 2015, 36(10): 134-140.
- [12] Cao H W, Luo X H, Zhan G F, et al. Influence of Nb content on microstructure and mechanical properties of a 7%Ni steel [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2018, 31(9): 975-982.
- [13] 林田子, 杨颖, 翟晓亮, 等. Nb 含量和热变形参数对纵向变截面耐候桥梁钢变形抗力及组织的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(4): 108-113.
- [14] 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 °C 回火马氏体钢组织与性能 [J]. 特殊钢, 2022, 43(2): 79-81.
- [15] 张增武. 液化天然气储罐用 9Ni 超低温钢的冶炼和连铸生产实践[J]. 特殊钢, 2012, 33(1): 35-37.
- [16] 张玉妥, 李丛, 王培, 等. 9Ni 钢拉伸性能的同时辐射高能 X 射线原位研究[J]. 金属学报, 2016, 52(4): 403-409.
- [17] 阳锋, 罗海文, 董瀚. 退火温度对冷轧 7Mn 钢拉伸行为的影响及模拟研究[J]. 金属学报, 2018, 54(6): 859-867.
- [18] 杨跃辉. 9Ni 钢断裂过程中的裂纹扩展行为 [J]. 金属热处理, 2015, 40(12): 177-180.