

高强度热轧耐候钢的钒析出行为 与时效性能研究

刘庆春¹, 吴林², 郑之旺¹, 雍岐龙³

(1.攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000; 2.攀钢集团西昌钢铁有限公司制造部, 四川 西昌 615000; 3.昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 结合攀枝花现有的资源特点, 针对性地进行含V高强度耐候钢研究。采用热模拟试验、相分析、拉伸试验等方法, 研究了不同工艺条件下钒氮微合金化高强耐候钢的V析出行为及时效性能。研究表明: 随N含量的增加, 不同温度卷取的试验钢中V的析出比例明显高于对比钢, 增N后V析出量明显增加, 并且在冷却过程中V析出趋势增加; 随V/N值的升高, AI值降低, 当V/N低于3.5时对时效性能不利。通过研究, 确定了450 MPa级高强度耐候钢关键控制参数, 考虑晶粒细化和沉淀强化的综合作用, 试验钢的最佳卷取温度为650℃; 考虑到N对时效指数的影响, 钒氮微合金化高强耐候钢中的V/N值控制略高于V与N理想化学配位数(3.64), 试验钢的综合性能较佳。

关键词: 高强度耐候钢; 微合金化; 钒; 氮; 析出相; 时效指数

中图分类号: TF841.3, TF76

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2019)02-0144-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.02.025

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Effect of Vanadium on the Precipitation Behavior and Aging Properties of Higher Yield Strength Weathering Steels

Liu Qingchun¹, Wu Lin², Zheng Zhiwang¹, Yong Qilong³

(1.State Key Laboratory of V&Ti Resources Comprehensive Utilization, Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China; 2. Manufacturing Department, Pangang Group Xichang Steel&Vanadium Co., Ltd., Xichang 615000, Sichuan, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science & Technology, Kunming 650093, Yunnan, China)

Abstract: The target-oriented researches on the Vanadium-containing weathering steels were conducted in this paper. Methods such as thermal simulation test, precipitate phase quantitative analysis, tensile test and so on were used to investigate the vanadium precipitation behavior and aging properties of higher yield strength weathering steels with different process condition. It has been found that with increasing N content the vanadium precipitation ratio in tested steels is significantly higher than that in referred steel. Increasing N content leads to a large V precipitation amount and V precipitation potential during cooling process. AI value is decreased when the V/N ratio increased, but the V/N ratio is less than 3.5 against aging performance. The critical technological parameters of 450 MPa grade higher yield strength weathering steel was confirmed, and the optimal coiling temperature of tested steel was 650℃, which corresponds to the combined effect of grain refinement and precipitation strengthening. Considering the effect of nitrogen on aging performance, the ratio of V/N in V&N microalloying high strength weathering steel should be controlled to be a little higher than the ideal V/N chemical coordination ratio value(3.64) to achieve the best comprehensive properties.

Key words: high strength weathering steel, microalloying, vanadium, nitrogen, precipitate phase, aging index

0 引言

高强度热轧耐候钢属于低合金高强度钢,是在普碳钢中添加了 Cu、P、Cr、Ni 等耐候性合金元素后,在其表面形成一层致密的氧化物保护层,减缓了锈蚀向钢铁材料纵深发展^[1]。目前耐候钢已被广泛应用于机车车辆、桥梁、房屋等各种金属结构件中^[2-4]。随着我国铁道行业重载、提速等主要技术政策的制定,选用高强度、高耐候的结构钢以降低铁路车辆自重、提高整车性能问题显得尤为突出和迫切^[5]。单独添加或复合添加适量的钒是提高耐候钢强度的有效途径,增加氮含量后,通过降低 V 含量可实现降低生产成本的目的^[6-7]。但是添加较高氮含量后,在特定的工艺条件下,有必要研究 V 固溶析出行为及高氮含量条件下钒氮加入量对时效性能影响。

笔者结合现场工业试验,针对铁路货车用钢供货量最大的 450 MPa 级 Cu-Cr-Ni-V-Ti-N 体系高强度耐候钢开展了钒、氮复合添加后对 V 析出行为、组织和性能等影响研究,目的是研究氮含量对不同钒含量条件下析出行为,探索 450 MPa 级高强度耐候钢的显微组织与性能关系,为攀钢后期的含钒高强度耐候钢系列产品开发提供必要的技术支持。

1 试验材料与试验方法

以增氮后的 450 MPa 级高强度热轧耐候钢及未增氮的 510 MPa 级含钒热轧结构钢为试验材料,研究氮对不同 V 含量条件下 V 的析出情况及时效性能。试验材料取自连铸坯,具体化学成分见表 1。其中,1[#]、2[#]、3[#]试样为不同 V、N 含量的 450 MPa 级高强度热轧耐候钢,0[#]为对比钢。

表 1 PTT 曲线测试用钢的主要化学成分

Table 1 The chemical compositions of steels for PTT tested

%

编号	C	Mn	V	Als	N	其他
1 [#]	0.062	0.88	0.059	0.027	0.015 3	添加适量的 Cr、Ni、Cu、Ti 等合金元素
2 [#]	0.062	0.89	0.043	0.030	0.012 8	
3 [#]	0.066	0.88	0.063	0.028	0.018 2	
0 [#]	0.08	1.19	0.071	0.045	0.002 4	

采用 Gleeble-3500 热模拟试验机对不同 N 含量的试验钢以及对比钢中 V 的析出行为开展相应的研究,热模拟工艺试验方案:取 $\varnothing 10\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 试样,以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 的速度加热至 $1\ 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 保温 600 s ,再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 冷却到 $1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 变形 3 道次 50% 变形后,快冷至 $980\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始进行 4 道次变形,变形终止温度 $870\text{ }^{\circ}\text{C}$,总变形量 60%,道次变形间隔时间 2 s ;然后以 $3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 的速度冷却至 $860\text{ }^{\circ}\text{C}$ 或以 $3\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 的速度冷却至 $830\text{ }^{\circ}\text{C}$,再以 $30\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ 速度冷却至保温温度(550 、 600 、 $650\text{ }^{\circ}\text{C}$)。试验过程分别进行水淬和不同保温温度等温 900 s 后水淬至室温,见图 1。

第一阶段变形量分配及变形速率: $30\% - 20\% - 11\%$; $8\text{ s}^{-1} - 14\text{ s}^{-1} - 20\text{ s}^{-1}$;

第二阶段变形量分配及变形速率: $30\% - 25\% - 15\% - 10\%$; $7\text{ s}^{-1} - 11\text{ s}^{-1} - 13\text{ s}^{-1} - 13\text{ s}^{-1}$ 。

钒的相分析:将一份电解残渣用 50 mL 30% 过氧化氢+无水乙醇(1+1),在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 水浴下溶解 1 h 的方法分离 Fe_3C 和 $\text{M}(\text{C},\text{N})$ 相, $\text{M}(\text{C},\text{N})$ 相被分解进入溶液, Fe_3C 相则被保留。再用一张 $0.22\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜进行固液分离。将得到的溶液和残

渣分别制备成有一定酸度的水溶液,用 ICP 光谱仪测定 V 量。

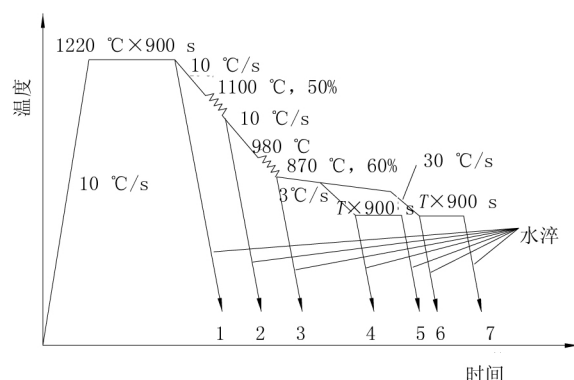


图 1 热模拟试验工艺

Fig.1 Process of thermal simulation test

采用拉伸应变+应变时效方法评价高强耐候钢的时效性能。试样拉伸速度按 GB228—2002《金属拉伸实验方法》中规定执行,预拉伸变形量为分别为 2%、5%、8%、10%,时效条件为 100 、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,时间为 1 h ,在空气中冷却至室温。试样的取样及加工条

件符合 GB/T—2106《金属夏比(V型缺口)冲击实验方法》的规定。经过预拉伸应变的样坯按规定的类型和尺寸加工相应的冲击试样。试验用材料厚度 10 mm,化学成分见表 2,对比钢 7[#]为时效性能优良的 12 mm 厚 Nb 微合金化 450 MPa 级高强度热轧耐候钢。

表 2 试验材料的化学成分
Table 2 Compositions of experimental materials %

编号	C	Mn	V	N	其他
4 [#]	0.065	0.91	0.065	0.015 2	添加适量的 Cr、Ni、Cu、Ti 等合金元素 Nb: 0.026%
5 [#]	0.061	0.948	0.061	0.017 5	
6 [#]	0.063	0.945	0.06	0.013 8	
7 [#]	0.054	1.08	<0.005	0.002 8	

2 试验结果与分析

2.1 试验钢在高温区的 V(C,N) 析出行为

不同工艺条件下的试验钢以及对比钢中热模拟淬火试样 V 析出情况见表 3。

根据 Thermo-Calc 软件的计算结果^[8], 1 000~1 100 ℃及以上时,含 V 高强度耐候钢中的 C 不参与析出反应,主要析出物为 VN 或 (M,V)N,而低于该温度时已开始平衡析出 V(C,N) 或 (M,V)(C,N)。根据分析结果,试验钢及对比钢在模拟加热工艺、粗轧、精轧工艺条件淬火样中未见 V 析出现象,而在

不同温度的卷取工艺时存在明显的 V 析出现象,与计算结果相吻合。

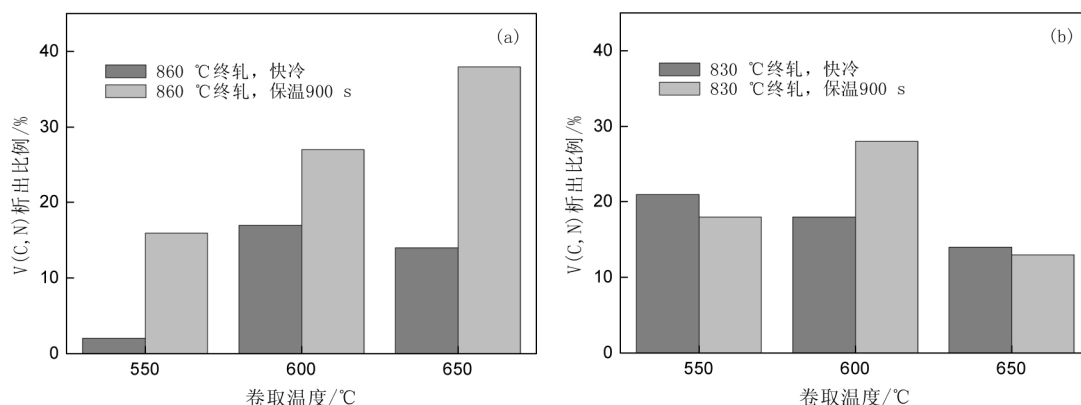
表 3 试验钢不同阶段 V 的析出量
Table 3 Precipitation amount of vanadium at different stages in tested steels

工艺	温度/℃	钒析出量/%			
		1 [#]	2 [#]	3 [#]	0 [#]
均热	1 220	0.002	0.001	0.002 8	0.001
粗轧	1 100	0.002 1	0.001 4	0.003 3	0.001
精轧	870	0.003 5	0.001 7	0.004 1	0.001

高温区含 V 高强度耐候钢中的 V 析出量较少与 V 的开始沉淀析出时间有密切关系。通常而言,钒氮微合金化高强度热轧耐候钢在奥氏体化后向低温区转变快冷时 V(C,N) 开始析出时间至少 70 s,而 V(C,N) 来不及析出。不同保温温度等温 900 s 后,V(C,N) 充分析出。

2.2 热轧工艺对试验钢的 V(C,N) 析出行为的影响

不同工艺条件下对比钢的析出钒及固溶钒定量测试结果见图 2。对比钢工艺条件:加热温度为 1 220 ℃且保温 600 s,冷却到 1 100 ℃变形 50%后,快冷至 980 ℃开始进行 4 道次变形,变形终止温度 870 ℃。分别冷却至 860 ℃(模拟前段冷却方式)及 830 ℃(模拟后段冷却方式),550、600 和 650 ℃等温 900 处理的目的是模拟卷取。



(a-860 ℃终轧后冷到不同温度后直接水淬和保温 900 s,b-830 ℃终轧后冷到不同温度后直接水淬和保温 900 s)

图 2 对比钢中 V(C,N) 的析出率

Fig.2 Precipitation ratio of V(C,N) in compared steel under isothermal holding 900 s or quenching at different temperatures after finishing rolling (a- 860 ℃,b-830 ℃)

试验结果表明,对比钢在两种工艺条件下的 V 析出量相对较低。对比钢在精轧前未见明显的 V 析出;在快速冷却条件下,从终轧温度冷却至卷取温度有一定的 V 析出,随温度降低析出比例略微增

加,而前段冷却方式随卷取温度降低 V 的析出被抑制。而模拟卷取(保温 900 s 后)试验表明,卷取温度为 550 ℃时不利于 V 的析出,650 ℃对应了最大的析出量,有利于较好地发挥对比钢中 V 的析出强

化作用。

不同工艺条件下高强度耐候试验钢的析出钒测试结果见图 3、4。不同 V、N 含量试验钢的热模拟工艺条件: 加热温度为 1 220 ℃ 且保温 600 s, 冷却到

1 100 ℃ 变形 50% 后, 快冷至 980 ℃ 开始进行 4 道次变形, 变形终止温度 870 ℃。分别冷却至 860 ℃ (模拟前段冷却方式) 及 830 ℃ (模拟后段冷却方式), 550、600 和 650 ℃ 等温 900 s 处理的目的是模拟卷取。

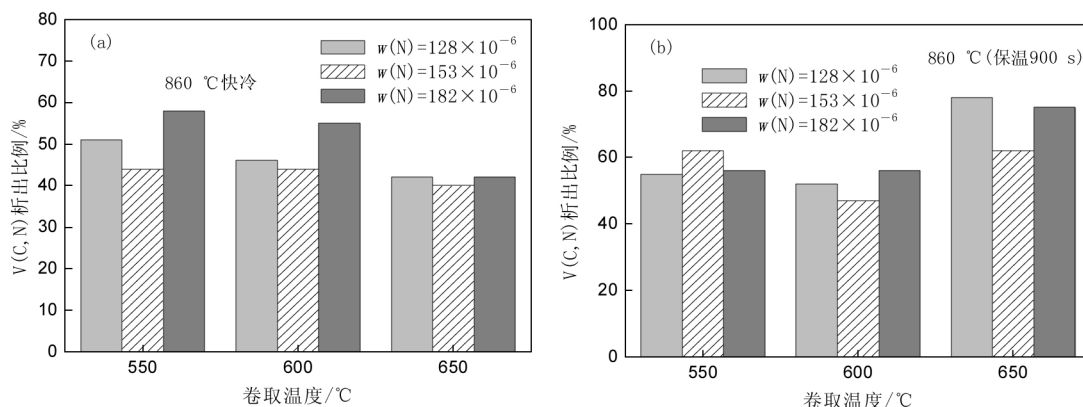


图 3 试验钢冷却至 860 ℃ 后快冷到不同卷取温度的 V(C, N) 的析出率

Fig.3 Precipitation ratio of V (C, N) in tested steels under isothermal holding 900 s or quenching at different temperatures after 860 °C finishing rolling

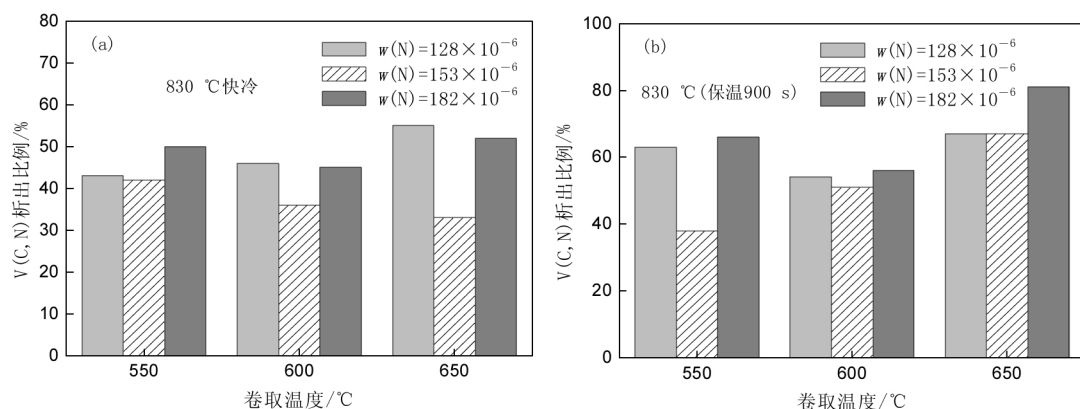


图 4 试验钢冷却至 830 ℃ 后快冷到不同卷取温度的 V(C, N) 的析出率

Fig.4 Precipitation ratio of V (C, N) in tested steels under isothermal holding 900 s or quenching at different temperatures after 830 °C finishing rolling

同一试验温度条件下,随 N 含量的增加,试验钢中 V(C, N) 析出比例明显高于对比钢,增 N 钢 V 析出量明显增加。另外,随 N 含量的增加,在冷却过程中 V 析出趋势增加。后段冷却方式卷取温度低于 600 ℃ 时 V(C, N) 析出量比前段冷却减少与冷却速度有关。

两种工艺条件下卷取温度为 650 ℃ 时可获得最高的 V 析出量,即相对高的卷取温度工艺对应的 V 析出速率最明显。

2.3 V/N 值对时效性能的影响

不同温度及预拉伸变形量条件下试验钢时效指数(AI 值)结果见图 5。在试验条件下,随预应变值

的升高,试验钢的 AI 值呈上升的趋势。另外,随时效温度的升高,同一试验钢 AI 值也呈上升的趋势。

采用应变时效敏感性系数(G)试验方法评价材料应变时效后在冲击状态下对缺口破坏的敏感性。通常要求 G 值 $\leq 40\%$, G 值越小,说明材料经应变时效后的冲击吸收功越大,材料应变时效敏感性越好。经计算,4[#]、5[#]、6[#] 试验钢的 V/N 值分别为 4.28、3.48 及 4.35,试验钢 V/N 值对时效敏感性 G 值的影响结果见图 6。对比钢 7[#] 的 G 值测试结果为 18%。根据试验结果, V/N 值较低的试验钢(5[#])呈现出较高的时效值,而随 V/N 值的升高, AI 值降低。

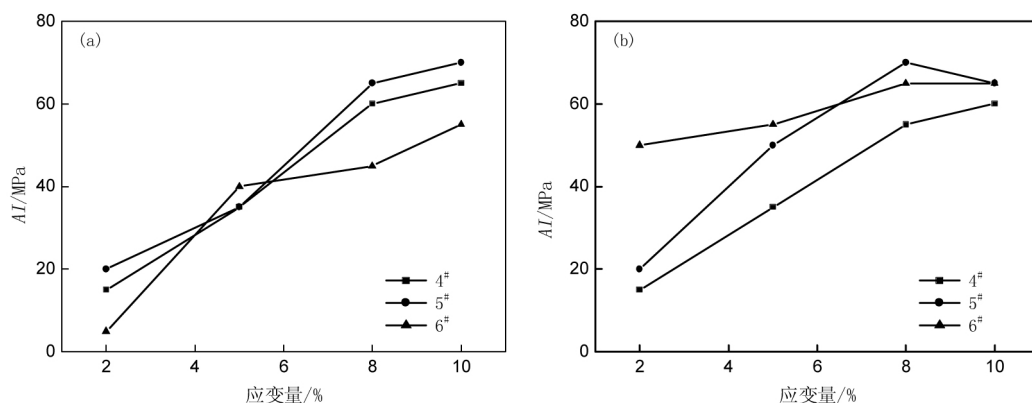


图5 不同温度条件下试验钢的AI值(a-100 °C;b-200 °C)

Fig.5 AI value of experimental steels with different nitrogen contents(a-100 °C,b-200 °C)

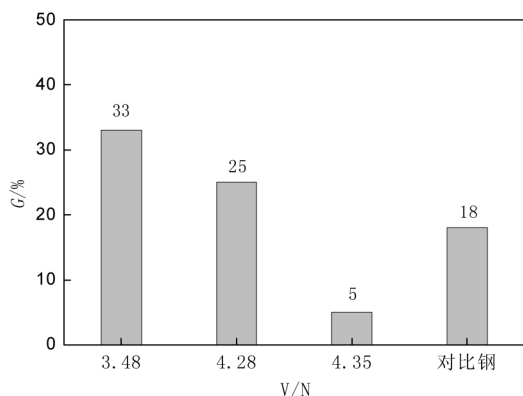


图6 不同V/N比的试验钢时效敏感性系数

Fig.6 Aging sensitivity coefficient of experimental steels with different V/N ratios

钢中的氮是影响时效性能的主要元素,当N以游离态存在于钢中时,随着温度的降低,N在铁素体中的溶解度也急剧降低,易在铁素体中过饱和固溶体,产生沉淀硬化。含N钢从高温快冷后回火或在室温长时间停留时,N从过饱和的固溶体中析出弥散分布的超细氮化物将使钢的强度大幅提高,但同时引发时效脆性。因此,产生时效的根本原因是钢中游离的过饱和N,控制钢中游离N是控制钢材时效性能的最有效方法。

高强度耐候钢采用VN合金化后,钢中氮基本

上以V(C,N)的形式析出,若V/N值过低(即添加了过高的N),试验钢中必定存在一定数量的游离氮。在本试验条件下,V/N高于4.0的试验钢时效敏感系数性系数明显优于V/N低的试验钢(5#)。因此,采用VN合金化生产450 MPa级高强度耐候钢时应当对N含量的添加进行控制,否则会产生明显的时效性。

3 结论

1) 不同阶段的450 MPa级高强度耐候钢热模拟淬火试样未见V(C,N)析出现象,而在不同温度卷取后存在明显的V(C,N)析出,V的析出与开始析出时间相关性较大。

2) 随N含量的增加,不同温度卷取的钒氮微合金化试验钢中V的析出比例明显高于含V对比钢,增N后V析出量明显增加,并且在冷却过程中V析出趋势增加。考虑晶粒细化和沉淀强化的综合作用,450 MPa级高强度耐候钢最佳卷取温度为650 °C。

3) 预应变值及时效温度升高,试验钢的时效指数呈上升的趋势;随V/N值的升高,AI值降低;V/N值低于3.5对时效性能不利。450 MPa级高强度耐候钢适宜的V/N值为4.0~6.7,即含钒氮高强耐候钢V/N值控制略高于V与N理想化学配位数3.64,试验钢的综合性能较佳。

参考文献

- [1] Qi Junjie, Huang Yunhua, Zhang Yue. Micro alloyed steel [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 30-40.
(齐俊杰, 黄运华, 张跃. 微合金化钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 30-40.)

(下转第155页)

尖晶石 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成区间很宽,而单相区 Al_2O_3 和 MgO 的生成区间很窄。

2) 通过二维错配度的计算来辅助验证热力学计算的结果,得出以 Al_2O_3 为基底相时,对于 MgO 的形核无效;同样以 MgO 为基底相时,对于 Al_2O_3 的形核无效,因此综合热力学和析出机理两方面得

出, Al_2O_3 首先生成。

3) 为了探究镁铝尖晶石诱导铁素体析出的机制,计算了三种情况下的二维错配度,结果表明, MgO 和 Al_2O_3 发生共晶反应得到的复合夹杂对于晶内铁素体的析出有促进作用,同时当 MgO 在 Al_2O_3 表面附着之后也能促进晶内铁素体析出,其他则形核无效。

参考文献

- [1] Zhao Hui, Hu Level, Wu Habin, *et al.* Mg treatment study on the nucleation mechanism of ferrite in the area of welding thermal influence of high steel pipeline steel [J]. *Steel*, 2010, 45 (2): 82–85.
- [2] Huangquan Gold, Mr Fai, Xun Shenkai, *et al.* Study on inclusions behavior in the refining process of high strength ship plate steel [J]. *Jiangxi Metallurgy*, 2016, 36 (6): 1–6.
- [3] Tanner B K, Turnbull A G, Stanley C R, *et al.* Measurement of aluminum concentration in epitaxial layers of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs by double axis X-ray diffractometry [J]. *Applied Physics Letters*, 1991, 59 (18): 2272–2274.
- [4] Gong Weixin, Jiang Zhouhua, Wan Dongping, *et al.* Behavioral thermodynamic analysis of magnesium in bearing steel [J]. *Journal of Process Engineering*, 2009, 9 (S1): 117–121.
- [5] Fang Zhongqiang, Sun Yanhui, Zhang Xichao, *et al.* Formation and modification of magnesium and aluminum spinel in petroleum casing steel [J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35 (5): 136–141.
(方忠强, 孙彦辉, 张西超, 等. 石油套管钢中镁铝尖晶石的形成与改性 [J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35 (5): 136–141.)
- [6] Liu Zheng, Xiang Qingchun, Guo Song, *et al.* Calculation and verification of two-dimensional mismatch between rare earth aluminum compounds/primary alpha phase interface in A356-re alloys [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2015, 44 (4): 859–865.
- [7] Guo Feng, Lin Qin, Sun Xueyi. Thermodynamic calculation on precipitation and transformation of inclusions in high purity carbon-manganese steels with rare earths and their microstructure analysis [J]. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 2004 (5): 627–627.
- [8] Gao Qian. Research on the first principle of the placeholder behavior of Cr and O in Ni-Ni₃N system with different mismatch degree [D]. Hefei: Anhui University of Technology, 2016.
(高千. 不同错配度下 Cr 和 O 在 Ni-Ni₃N 体系中的占位行为的第一原理研究 [D]. 合肥: 安徽工业大学, 2016.)

编辑 杨冬梅

(上接第 148 页)

- [1] Yu Qian. Review and prospect of weathering steel [J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2007, 19 (11): 1–3.
(于千. 耐候钢的现状与展望 [J]. *钢铁研究学报*, 2007, 19 (11): 1–3.)
- [2] Xu Zenghua. Metal corrosion resistant material [J]. *Corrosion & Protection*, 2001, 22 (3): 135–138.
(徐增华. 金属耐蚀材料 [J]. *腐蚀与防护*, 2001, 22 (3): 135–138.)
- [3] Xie Niancui. Hot rolled weathering steel plates used for cars [J]. *WISCO Technology*, 1995 (2): 51–54.
(吉武明英(日). 谢年翠(译). 汽车用耐蚀热轧钢板 [J]. *武钢技术*, 1995 (2): 51–54.)
- [4] Liu Lihong, Qi Huibing, Lu Yanping, *et al.* A review on weathering steel research [J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2003, 15 (2): 86–89.
(刘丽宏, 齐慧滨, 卢燕平, 等. 耐大气腐蚀钢的研究概况 [J]. *腐蚀科学与防腐技术*, 2003, 15 (2): 86–89.)
- [5] Brian F, Picking F. Series of materials science and technology (Vol.7), Microstructure and properties of steel [M]. Beijing: Science Press, 1999: 185–189.
(F. 布赖恩皮克林. 材料科学与技术丛书(第七卷)——钢的组织与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1999: 185–189.)
- [6] Yong Qilong. Second-phase in the material of steels [M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 2006: 46.
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 46.)
- [7] Sundman B, Jansson B, Andersson J O. Thermocalc databank system [J]. *CALPHAD*, 1985 (9): 153–159.

编辑 张继东