

溶质元素对 X80 管线钢碳氮化物析出行为的影响

冯 乾, 曾亚南, 李俊国, 唐国章

(华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210)

摘 要: 为了明晰 X80 管线钢凝固过程中析出物粒子析出规律。采用 Thermo-calc 软件对 X80 管线钢凝固过程中奥氏体、铁素体相转变温度,析出物类型,析出物开始析出温度与析出相最大质量分数进行热力学分析。计算结果表明: X80 管线钢凝固过程析出相主要包括 MnS 相、AlN 相、铁素体相及奥氏体相、富钛相碳氮析出相、富铌相碳氮析出相与碳化钒析出相。富钛相碳氮析出相析出温度为 1 390 °C,质量分数为 1.2×10^{-4} ,析出相随 C 元素和 Nb 元素的含量增加而受到抑制。N 元素和 Ti 元素含量增加会促进富钛相碳氮析出相生成,V 元素质量分数增量对富钛相碳氮化物无明显规律。富铌相碳氮析出相在 1 110 °C 析出,质量分数为 1.3×10^{-3} ,随 C 元素和 Nb 元素的含量增加,促进富铌相碳氮析出相析出。增加 N 元素与 Ti 元素含量抑制富铌相碳氮析出相析出,V 元素对富铌相碳氮化物无明显影响规律。碳化钒析出相析出温度为 596 °C,析出相质量分数为 4.59×10^{-5} ,增加 C 元素和 V 元素含量利于碳化钒析出,Nb 元素含量增加对碳化钒析出起到一定抑制作用。

关键词: X80 管线钢; 碳氮化物析出相; 溶质元素; Thermo-calc 软件

中图分类号: TF76 **文献标志码:** A **文章编号:** 1004-7638(2020)04-0115-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



与作者互动
听语音 聊科研

Thermodynamic Study on the Precipitation Behavior of Carbonide and Nitride in X80 Pipeline Steel

Feng Qian, Zeng Yanan, Li Junguo, Tang Guozhang

(School of Metallurgy and Energy, North China University of Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: In order to clarify the precipitation rule of precipitated particles in the solidification process of X80 pipeline steel, the Thermo-calc software was used to analyze the austenite and ferrite phase transition temperature, the type of precipitates, the precipitation temperature of the precipitates and the maximum mass fraction of the precipitated phase during the solidification of X80 pipeline steel. The calculation results show that the precipitation phase of X80 pipeline steel solidification process mainly includes MnS phase, AlN phase, ferrite phase and austenite phase, titanium-rich phase carbonitride precipitation phase, cerium-rich phase carbonitride precipitation phase and vanadium carbide precipitation phase. The precipitation temperature of the titanium-rich phase carbonitride precipitation phase is 1 390 °C, the mass fraction is 1.2×10^{-4} , and the precipitation phase is inhibited by the increase of the content of C element and Nb element. The increase of N and Ti content promotes the formation of carbonitride precipitation phase in the titanium-rich phase, and the V element mass fraction increment has no obvious effect on the precipitation of titanium-rich phase carbonitride. The carbon-nitrogen precipitation phase of the yttrium-rich phase precipitated at 1 110 °C, and the mass fraction was 1.3×10^{-3} . With the increase of the content of C and Nb, the precipitation of carbon and nitrogen in the eutectic phase was promoted. Increasing the content of N element and Ti element inhibits the precipitation of carbon-nitrogen precipitation phase in the enthalpy-rich phase, and V element has no obvious influence on the cerium-rich carbonitride. The precipitation temperature of vanadium carbide precipitation phase is 596 °C, and the mass fraction of precipitated phase is 4.59×10^{-5} . Increasing the content of C and V element is beneficial to the precipitation of vanadium carbide phase. The increase of Nb content can inhibit the vanadium carbide phase.

Key words: X80 pipeline steel, carbonitride precipitation phase, solute element, thermo-calc software

收稿日期: 2019-10-28

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目(E2017209243), 国家自然科学基金青年基金项目(51704119)。

作者简介: 冯 乾(1995—), 男, 河北承德人, 硕士研究生, 主要从事炼钢新技术研究, E-mail: fenqiannan@163.com; 通讯

作者: 曾亚南, 男, 河北保定人, 博士, 副教授, 从事炼钢新技术及铸坯质量控制研究, E-mail: zengyanann@126.com。

0 引言

X80 管线钢是一种微合金钢,多用于制作输油气管道。目前德国 Europipe 公司、英国克鲁斯公司主要生产 X80 管线钢宽厚板和 UOE 钢管,日本新日铁公司生产管径 1 219 mm 的 UOE 管材。国内的宝钢、首钢也相继生产 X80 管线钢运用于西气东输等工程^[1]。近年来,常规管线钢需求量逐步增加,并且对钢材的强度、韧性以及焊接性能提出了更高的要求,而控制其 Nb、V、Ti 元素的含量对于提高 X80 管线钢产品质量至关重要。Mutsuo Nakanishi^[2]和 Drian H A^[3]通过改变其 Nb、V、Ti、C、N 元素含量,形成细小弥散的碳氮化合物,达到有效钉扎奥氏体晶界,细化晶粒的作用。孙彦辉^[4]利用 Thermo-calc 软件对 PQ700 热轧高强钢铸坯进行碳氮化物第二相热力学计算,并研究 Nb、Ti 等溶质元素对奥氏体第二相析出相影响规律。谢有^[5]等人对含 Nb、Ti 微合金钢凝固过程中大尺寸碳氮化物析出机理进

行研究,以及 CHENZ^[6]等人研究的 Nb-V、Nb-V-Ti、Nb-Ti 钢中第二相碳氮化物种类、形貌、及其稳定性。邓伟^[7]等研究表明,随着温度的降低,连铸工艺中外界应力的增加,晶粒沿与主裂纹的垂直方向被拉长,原始奥氏体晶界几乎无变化,而此时由于产生粗大的第二相粒子,产生应力集中现象,并沿着晶界处断裂,从而产生裂纹。而 X80 管线钢凝固前沿的溶质偏析行为的偏析模型修正工作研究较少。因此笔者采用 Thermo-calc 热力学软件对 X80 管线钢凝固过程中碳氮化物析出规律进行了研究,完善铸坯凝固前沿耦合作用下的溶质偏析模型,对管线钢凝固过程中析出物进行了定性与定量分析,为提高 X80 管线钢铸坯质量提供了理论基础。

1 试验材料及计算方法

1.1 试验材料

以 X80 管线钢为试验材料,具体成分如表 1 所示。

表 1 X80 管线钢主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of X80 pipeline steel

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Nb	Al	Ti	V	N
0.02	0.12	1.70	0.012	0.002	0.24	0.17	0.26	0.14	0.101	0.107	0.009	0.005 5	0.003

1.2 计算方法

采用 Thermo-calc 软件 TCFE9 数据库相图计算板块对 X80 管线钢凝固过程及稳态固相进行相图计算,利用 POLY-3 模块进行相图计算,将合金成分(表 1)输入其中,设定横坐标为温度,纵坐标为析出相质量分数,设定温度区间为 400~1 600 ℃,气压为 101.3 kPa,系统大小为 1 mol。

2 结果讨论及分析

2.1 X80 管线钢凝固过程析出相分析

图 1 为 X80 管线钢 400~1 600 ℃ 温度区间其相图计算结果。由图 1(a) 可知,X80 管线钢析出过程主要以 AlN 相、BCC(铁素体)相、FCC-A1#1 相、FCC-A1#2 相、FCC-A1#3 与 MnS 相为主要析出相。其中,AlN 相析出温度为 767 ℃,最大质量分数为 8.76×10^{-5} 。MnS 相析出温度为 1 390 ℃,最大质量分数为 5.43×10^{-5} 。为了进一步明确 FCC-A1#1 相、FCC-A1#2 相、FCC-A1#3 析出相类型,分别计算了各相中的元素质量分数,结果如图 1(b)

(c)(d) 所示。FCC-A1#1 富钛碳氮化物相,析出温度为 1 390 ℃,最大质量分数为 1.2×10^{-4} 。FCC-A1#2 相富铌碳氮化物相,析出温度为 1 110 ℃,最大质量分数为 1.3×10^{-3} 。596 ℃ 以下为碳化钒相,最大质量分数为 4.59×10^{-5} 。因此,通过图 1(b)(c)(d) 结果可知,X80 管线钢凝固过程中 Nb、Ti、V 元素主要以 FCC-A1#1 富钛碳氮化物相、FCC-A1#2 富铌碳氮化物相及碳化钒相形式析出,不同种类碳氮析出相对管线钢凝固过程质量影响尤为关键。

2.2 溶质元素对富钛相碳氮析出相的影响

图 2 为 C、N、Nb、Ti 和 V 元素对富钛相碳氮析出相(Ti,Nb)(C,N) 的影响规律。由图 2(a) 可以看出,随着 C 元素含量的增加,富钛相碳氮析出相析出温度无明显变化。另外,当 C 含量为 0.01%、0.02%、0.04%、0.06% 和 0.1% 时富钛相碳氮析出相最大质量分数分别为 1.28×10^{-4} 、 1.2×10^{-4} 、 1.09×10^{-4} 、 1.01×10^{-4} 和 8.6×10^{-5} 。此时富钛相碳氮析出相最大质量分数对应温度为 1 060、1 110、1 160、1 200 ℃

和 1 240 ℃。随 C 元素含量增加,富钛相碳氮析出相最大析出量对应温度呈升高趋势,富钛相碳氮析出相最大析出量随 C 元素含量增加呈下降趋势。所以增加 C 元素含量对富钛相碳氮析出相有抑制作用。图 2(b) 为 N 元素对富钛相碳氮析出相影响规律计算结果,由图 2(b) 可知,随着 N 元素含量

的增加,富钛相析出相析出温度逐渐升高,N 元素含量每增加 0.001%;富钛相碳氮析出相析出温度升高 40 ℃。而在 1 110 ℃左右时,富钛相碳氮析出相析出量最大;N 元素含量由 0.002% 增加至 0.006% 时,富钛相碳氮析出相最大析出量由 9.56×10^{-5} 增加至 1.71×10^{-4} 。

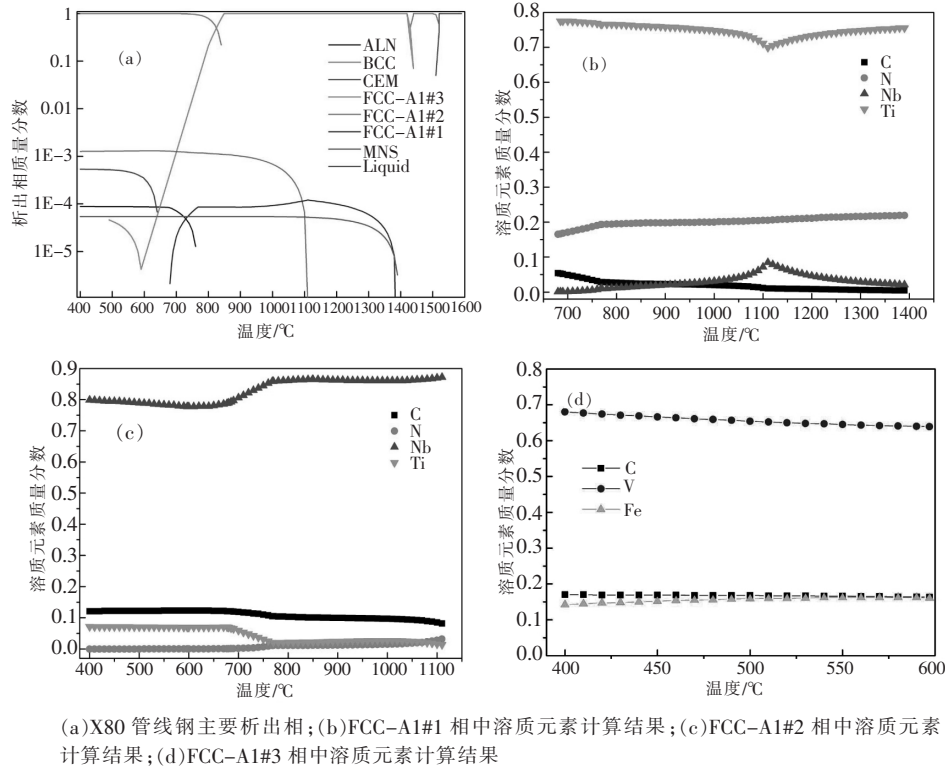


图 1 X80 管线钢 400~1 600 ℃ 计算结果

Fig.1 Calculation results of solutes in X80 pipeline steel ranging at 400~1 600 ℃

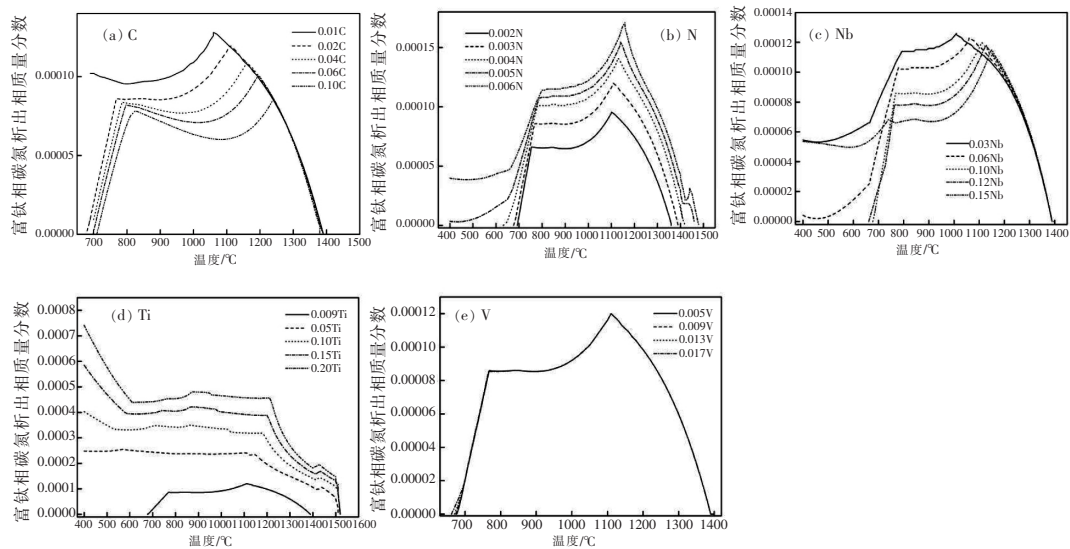


图 2 C、N、Nb、Ti、V 元素对富钛相碳氮析出相影响规律

Fig.2 Effects of C, N, Nb, Ti and V on the carbonitride precipitates of titanium-rich phase

由图 2(c) 可知,增加 Nb 元素含量对富钼相碳氮析出相析出温度并无明显影响,随着 Nb 元素含量的增加,富钼相碳氮析出相最大质量分数逐渐降低,所以增加 Nb 元素含量对富钼相碳氮析出相存在抑制作用。由图 2(a)、(b)、(c) 可知,富钼相碳氮析出相质量分数呈现先增加后降低的趋势。当温度为 1 600~1 200 °C 区间内,富钼相碳氮析出相质量分数呈增加趋势,当温度达到 1 200 °C 以下,富钼相碳氮析出相质量分数缓慢降低,此时判断为 1 200 °C 左右富钼相碳氮析出相抑制富钼相碳氮析出相的析出。在 700 °C 以下,富钼相碳氮析出相最大质量分数呈明显下降趋势。推断原因为,当温度降低为 700 °C 时,基体中富钼相碳氮析出相达到最大质量

分数,明显抑制富钼相碳氮析出相析出,并在 700 °C 左右开始析出碳化钼析出相,碳化钼析出相主要以碳元素为主,考虑元素在不同相中扩散系数不同,导致富钼相碳氮析出相质量分数呈明显下降趋势^[8]。图 2(d) 为 Ti 元素对富钼相碳氮析出物影响规律,由图 2(d) 可知,Ti 元素含量每增加 0.05% 时,富钼相析出温度逐渐升高,富钼相碳氮析出相最大质量分数增加 $(1.5 \sim 2.0) \times 10^{-4}$ 。图 2(e) 为 V 元素对富钼相碳氮析出相的影响规律,由图 2(e) 可知,V 元素对富钼相碳氮析出相无任何影响。

2.3 溶质元素对富钼相碳氮析出相的影响

图 3 为 C、N、Nb、Ti、V 元素对富钼相碳氮析出相(Nb,Ti)(C,N) 的影响规律。

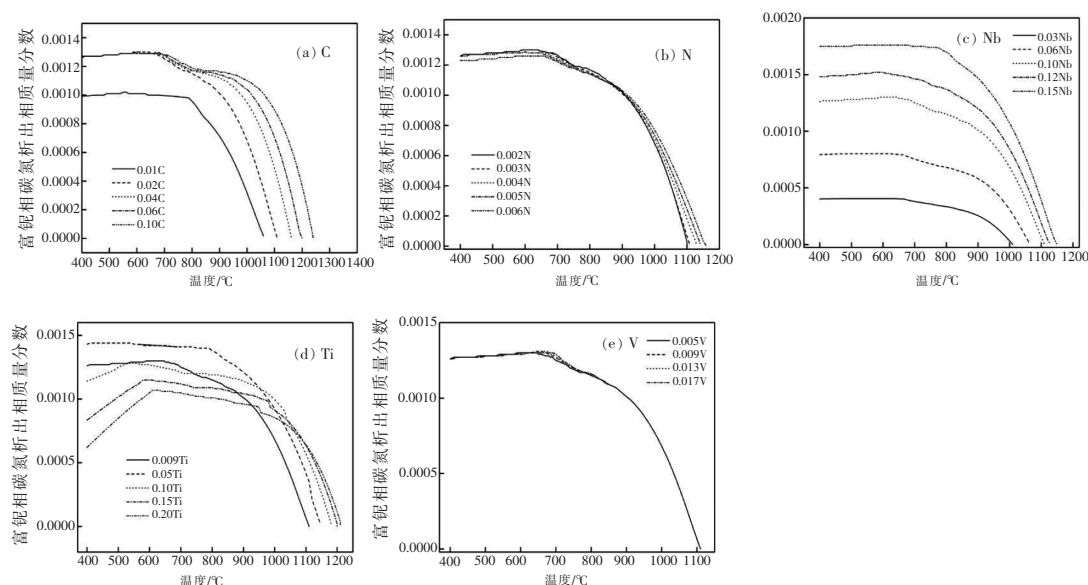


图 3 C、N、Nb、Ti、V 元素对富钼相碳氮析出相影响规律

Fig.3 Effects of C,N,Nb,Ti and V on Nb-rich carbonitride precipitates

由图 3(a) 可知,随着 C 元素含量的增加,富钼相碳氮析出相析出温度逐渐升高,当 C 元素含量每增加 0.01% 时,富钼相碳氮析出相析出温度升高 30 °C 左右,C 元素含量由 0.01% 增加到 0.1%,富钼相碳氮析出相最大质量分数由 1×10^{-3} 增大到 1.27×10^{-3} 。由此可推断,C 元素含量的增加有利于富钼相碳氮析出相的析出。图 3(b) 为 N 元素含量对富钼相碳氮析出相影响规律,由图 3(b) 可知,当氮含量增加 0.001% 时,富钼相碳氮析出相析出温度增加 10 °C 左右,增加 N 元素含量对富钼相碳氮析出相最大质量分数无明显变化,其最大质量分数都在 1.3×10^{-3} 左右。图 3(c) 为 Nb 元素对富钼相碳氮析出相

影响规律。由图 3(c) 可知,Nb 元素含量升高,富钼相碳氮析出相析出温度升高,当 Nb 元素含量为 0.03%、0.06%、0.10%、0.12% 和 0.15% 时,对应富钼相碳氮析出相析出温度为 1 010、1 060、1 110、1 130 °C 和 1 150 °C。富钼相碳氮析出相对应最大质量分数为 4.01×10^{-4} 、 7.93×10^{-4} 、 1.26×10^{-3} 、 1.48×10^{-3} 和 1.75×10^{-3} 。Nb 元素含量增加,富钼相碳氮析出相最大质量分数逐渐增加,可得出,增加 Nb 元素含量利于析出富钼相碳氮析出相。图 3(d) 为 Ti 元素对富钼相碳氮析出相的影响规律。由图 3(d) 可知,随着 Ti 元素含量增加,富钼相碳氮析出温度逐渐升高,富钼相碳氮析出相最大质量分数呈先增加后降低的

趋势,且当钛元素含量为0.05%时,富铌相碳氮析出相最大质量分数最高为 1.43×10^{-3} 。因此推断出,当增加Ti元素含量时,富铌相碳氮析出物的开始析出温度呈上升趋势。图3(e)为V元素对富铌相碳氮析出相的影响规律,由图3(e)可知,V元素含量增加对富铌相碳氮析出相无明显影响规律。通过观察图3可知,在700℃以下,富铌相碳氮析出物最大质量分数增长逐渐趋于平缓,初步推断为700℃左右,

基体由奥氏体向铁素体转变。所以,当基体凝固组织为铁素体时可能不利于第二相析出行为的发生,富铌相碳氮析出相主要是在奥氏体相中析出。

2.4 溶质元素对碳化钒析出相的影响

图4为C、N、Nb、V元素对碳化钒析出相的影响规律。通过图4可以看出,随着温度的降低,碳化钒析出相质量分数呈增加趋势。

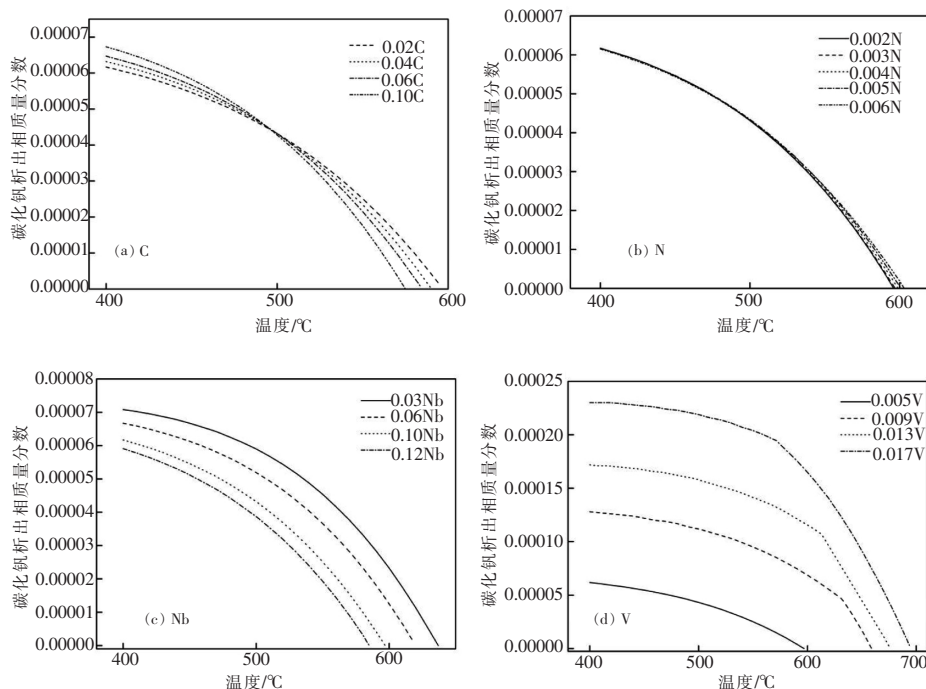


图4 C、N、Nb、V元素对碳化钒析出相影响规律

Fig.4 The influence of C,N,Nb and V on the precipitation phase of vanadium carbide

图4(a)为C元素对碳化钒析出相的影响规律。由图4(a)可知,随着C元素含量的增加,碳化钒析出相析出温度逐渐降低,分别为597、590、585℃和575℃。当温度降低到500℃左右时,不同C元素含量析出的碳化钒析出相质量分数达到相同,并随着C元素含量的增加,碳化钒析出相最大质量分数逐渐增加,分别为 6.17×10^{-5} 、 6.32×10^{-5} 、 6.47×10^{-5} 和 6.73×10^{-5} 。所以增加C元素含量有利于碳化钒析出相析出。图4(b)为N元素对碳化钒析出相影响规律,由图4(b)可知,每增加0.001%N含量时,碳化钒析出相析出温度增加3~5℃,当N元素含量从0.002%增加到0.006%时,碳化钒析出相最大质量分数无明显变化。图4(c)为Nb元素对碳化钒析出相的影响规律。由图4(c)可知当Nb元素质量分数

每增加0.03%时,碳化钒析出相析出温度降低15~20℃,当Nb元素含量增加时,碳化钒析出相最大质量分数呈减小趋势。当Nb元素为0.03%、0.06%、0.10%和0.12%时,碳化钒析出相最大质量分数对应为 7.08×10^{-5} 、 6.67×10^{-5} 、 6.17×10^{-5} 和 5.91×10^{-5} 。因此,当Nb元素含量增加,对碳化钒析出相的最大质量分数以及析出温度都存在抑制作用^[8]。图4(d)为V元素对碳化钒析出相的影响规律。由图4(d)可知,当V元素含量为0.005%、0.009%、0.013%和0.017%,碳化钒析出相对应析出温度为597、659、676℃和695℃。碳化钒析出相最大质量分数为 4.84×10^{-5} 、 1.17×10^{-4} 、 1.63×10^{-4} 和 2.23×10^{-4} 。因此,增加钢液中V元素含量,会提高碳化钒析出相析出温度,以及提高碳化钒析出相的最大质量分数。

所以增加 V 元素含量,有利于碳化钒析出相的析出。

3 结论

1) X80 管线钢中存在的碳氮化相主要有,富钛相碳氮析出相(Ti,Nb)(C,N),析出温度 1 390 ℃,最大质量分数为 1.2×10^{-4} 。富铌相碳氮析出相(Nb,Ti)(C,N),析出温度为 1 110 ℃,最大质量分数为 1.3×10^{-3} 。碳化钒析出相 VC,析出温度为 596 ℃,最大质量分数为 4.59×10^{-5} 。

2) 富钛相碳氮析出相,每增加 0.001%N 元素含量,析出温度升高 40 ℃左右,最大质量分数增加 2×10^{-5} 左右。当 Ti 元素质量分数增加 0.05%时,富钛相碳氮析出相质量分数增加 $(1.5 \sim 2.0) \times 10^{-4}$ 。增加 C 元素含量与 Nb 元素含量分别对富钛相碳氮析出

相有不同程度的抑制作用。

3) 富铌相碳氮析出相,C 元素含量每增加 0.01%质量分数时,富铌相碳氮析出相析出温度提高 30 ℃左右。Nb 元素含量每增加 0.03%时,富铌相碳氮析出相析出温度增加 30~50 ℃,最大质量分数增加 3.5×10^{-4} 左右。增加 N 元素与 Ti 元素对富铌相碳氮析出相有抑制作用。

4) 碳化钒析出相来说,当 Nb 元素含量增加 0.03%时,碳化钒析出相析出温度降低 15~20 ℃,随着 Nb 元素含量的增加,碳化钒析出相最大质量分数呈减小趋势。增加 C 元素含量,有利于提高碳化钒析出温度。当 V 元素含量为 0.005%、0.009%、0.013%和 0.017%,碳化钒析出相析出温度分别:597、659、676 ℃和 695 ℃。碳化钒析出相最大质量分数为 4.84×10^{-5} 、 1.17×10^{-4} 、 1.63×10^{-4} 和 2.23×10^{-4} 。

参考文献

- [1] Zhang Bin, Qian Chengwen, Wang Yumei, *et al.* Development and application of high-grade pipeline steel at home and abroad [J]. Petroleum Engineering Construction, 2012, 38(1): 1-4.
(张斌, 钱成文, 王玉梅, 等. 国内外高钢级管线钢的发展及应用 [J]. 石油工程建设, 2012, 38(1): 1-4.)
- [2] Mutsuo Nakanishi and Yu-ichi komizo. Improvement of welded HAZ toughness by dispersion with nitride particles and oxide particles [J]. Jpn. Weld Soc., 1983, 52(2): 117-131.
- [3] 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 [J]. Material Science and Technology, 1991, 7(2): 176-182.
- [4] Sun Yanhui, Dong Jian, Jin Jinan, *et al.* Precipitation behavior of second-phase particles under temperature fluctuation in the secondary cooling zone of continuous casting [C] // National Special Steel Annual Conference. 2015.
(孙彦辉, 董健, 金吉男, 等. 连铸二冷区温度波动下的第二相粒子析出行为 [C] // 全国特钢年会. 2015.)
- [5] Xie You. Precipitation and control of large-size carbonitrides in the solidification process of H13 steel containing niobium and titanium [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2017.
(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.)
- [6] Chen Z, Loretto M H, Cochrane R C. Nature of large precipitates in titanium-containing HSLA steels [J]. Materials Science and Technology, 1987, 3(10): 836-844.
- [7] Deng Wei, Gao Xiuhua, Qin Xiaomei, *et al.* Impact fracture behavior of X80 pipeline steel [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2010(5): 533-540.
(邓伟, 高秀华, 秦小梅, 等. X80 管线钢的冲击断裂行为 [J]. 金属学报, 2010(5): 533-540.)
- [8] Cai Zhaozhen, Zhu Miaoyong. Micro-segregation of solute elements in the solidified two-phase zone of steel and its effect on longitudinal cracks on the surface of continuous casting slabs [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2009, 45(8): 949-955.
(蔡兆镇, 朱苗勇. 钢凝固两相区溶质元素的微观偏析及其对连铸坯表面纵裂纹的影响 [J]. 金属学报, 2009, 45(8): 949-955.)
- [9] Zeng Yanan. Study on the mechanism of second phase particle precipitation and surface crack control of microalloy steel continuous casting billet [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
(曾亚南. 微合金钢连铸坯第二相粒子析出机理与表面裂纹控制研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2015.)

编辑 邓淑惠