

高强度管线钢铌、钛元素回溶规律研究

任 毅 高 红 刘文月 张 帅 王 爽

(海洋装备用金属材料及其应用国家重点实验室,鞍钢集团钢铁研究院,辽宁 鞍山 114009)

摘 要: 采用电解相分析试验方法,开展高强度管线钢铌钛碳氮化物回溶研究,同时采用简化处理方法进行相关回溶与析出的热力学计算,研究高 Nb 管线钢中高含量 Nb 元素和 Ti 元素回溶规律。结果表明:高 Nb 管线钢在 1 180 ~ 1 280 °C 区间加热,铌、钛实际回溶量都不同程度地低于理论回溶量;温度低于 1 250 °C 时,随加热时间的延长和温度的升高铌回溶效果明显;1 250 °C 加热 2.5 h 左右,即可使铌元素回溶 90% 以上,达到近完全回溶效果,Ti 实际回溶较少,仅 11%,钛元素形成的钛碳氮化物,具有良好的稳定性。

关键词: 高强管线钢; 电解相; Nb; Ti; 固溶; 回溶; 析出强化

中图分类号: TF76 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2020)04-0125-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2020.04.023

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Research on Redissolution Behavior of Nb and Ti in the High Strength Pipeline Steel

Ren Yi ,Gao Hong ,Liu Wenyue ,Zhang Shuai ,Wang Shuang

(State Key Laboratory of Metal Material for Marine Equipment and Application ,Institute of Iron and Steel Research ,Anshan Iron and Steel Group Corporation ,Anshan 114009 ,Liaoning ,China)

Abstract: In this study ,the redissolution and precipitation behaviors of niobium titanium carbonitride (Nb ,Ti) (C ,N) were researched by electrolytic phase analysis method and calculated by the simplified thermodynamic calculation method ,and the dissolution law of Nb and Ti elements in high Nb pipeline steel was studied. The results showed that when the reheating temperature ranged at 1 180 ~ 1 280 °C ,the actual redissolution amount of Nb and Ti were lower than those of calculated values. When the reheating temperature was lower than 1 250 °C ,increasing temperature and heating time resulted into the significant solution amount of Nb in steel. When reheated at 1 250 °C for about 2.5 h ,nearly 90% of niobium comes into solution and 11% of titanium into solution ,since the titanium carbonitrides formed by have good stability.

Key words: high strength pipeline steel ,electrolytic phase ,Nb ,Ti ,solution ,redissolution ,precipitation strengthening

0 引言

关于高强度管线钢板的研究主要集中在形变机理、再结晶控制、组织控制、超快冷等方面^[1-7],而关于再加热工艺的研究相对较少。钢中较高的固溶铌

含量不仅能抑制变形奥氏体再结晶,提高再结晶温度,从而利于非再结晶区的控制轧制,而且能增加奥氏体的淬透性,促进中温转变组织的形成^[8-9]。钢坯加热制度是管线钢控轧控冷工艺的重要工艺参数。钢坯加热制度决定着合金元素回溶状况,合金

收稿日期: 2019-06-04

基金项目: 国家重点研发计划(No.2017YFB0304900)。

作者简介: 任 毅(1969—),女,福建人,教授级高级工程师,硕士研究生,主要从事管线钢宽厚板产品的研发与推广, Email: angangry@ 126.com。

元素的回溶状况是影响碳氮化物析出的前提基础,而析出强化是管线钢主要的强化手段之一。因此,合金元素回溶状况将直接影响产品的最终性能。随着管线钢强度的提高,成分设计时也将提高 Nb 含量,甚至提高至 0.08%。高含量 Nb 元素的回溶过程与普通高强低合金钢存在较大差异。Ti 是强碳化物形成元素,管线钢中加入适量的 Ti,对提高管线钢的强度、改善焊接制管热影响区的冲击韧性具有重要的作用。高温下析出的 TiN,周边附着 Nb 的析出物,Ti 的加入可以抑制 Nb 的碳、氮化物的析出,改善铸坯的延塑性。笔者采用热力学理论和试验定性讨论、量化研究管线钢钒、钛元素回溶规律,对于加热工艺的制定提供了重要的依据。

1 试验方法

试验钢主要化学成分如表 1 所示。试样采用不同加热制度处理,加热时间范围 1~10 h,加热温度范围 1 180~1 280 ℃,共 6 个试样。

表 1 试验钢主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of the experimental steel %

C	Si	Mn	P	S	Nb
0.064	0.30	1.95	0.011	0.003	0.100
Ti	Ni	Mo	Cu	N	B
0.020	0.4	0.25	0.50	0.006 7	0.001 7

将试验钢坯料用线切割加工成 150 mm×60 mm×40 mm 规格的小试样,在电阻式加热炉中进行加

热处理,炉温到达目标温度后,将试样放入炉内,待温度回复至目标温度后,开始计时,加热时间到达目标时间后,从炉中取出试样立即放入冷水池中(水温 18 ℃),进行盐水淬火处理。为了避免氧化物的影响及表面脱碳影响,淬火钢块沿厚度方向切去 10 mm 后取电解试样、淘洗、还原和介电分离等流程。

2 试验结果与讨论

2.1 钒元素在钢坯加热过程中的回溶规律

不同加热制度试样的化合物电解试验结果见表 2。由表 2 可见,钒元素回溶量受加热温度影响最为明显,受加热时间影响次之。随加热温度升高,化合态钒含量迅速降低,钒回溶量相应增高。钒元素亦随加热时间延长而回溶量提高。

当化合钒含量在 10% 以下时,无论提高加热温度或是延长加热时间,化合钒溶解速度非常缓慢,1 250 ℃加热 2.5 h 化合钒含量降为 0.009%,但加热时间延长至 10 h,化合钒含量降低到 0.006%,只降低了 3%;而 1 280 ℃加热 4 h 化合钒含量为 0.007%。大量研究表明,钒、钛元素常以混合形式析出,钒元素在钢坯加热过程中,析出相外部钒较易溶解,处于析出物心部钒元素被稳定的钛化合物包裹,难以突破外层包裹而扩散回溶,因此,成为在加热过程中稳定残留钒元素。图 1 给出了典型钒钛碳氮化物第二相析出碳膜萃取形貌及能谱,取自 1 250 ℃加热 10 h 淬火样,由图 1 可见,析出相边缘有回溶痕迹,能谱分析该析出颗粒内部依然存留一定比例的钒元素。

表 2 不同加热制度试样的化合物电解试验结果
Table 2 Carbonitride electrolytic results of steel with different soaking processes

加热温度/℃	加热时间/h	化合钒/%	固溶钒/%	钒回溶率/%	化合钛/%	固溶钛/%	钛回溶率/%
1 180	4	0.05	0.05	50	0.018 9	0.001 1	5.5
1 230	1	0.034	0.066	66	0.018 4	0.001 6	8
1 230	4	0.026	0.074	74	0.018 1	0.001 9	9.5
1 230	10	0.016	0.084	84	0.017 7	0.002 3	11.5
1 250	1	0.015	0.085	85	0.018 2	0.001 8	9
1 250	2.5	0.009	0.091	91	0.017 9	0.002 1	10.5
1 250	4	0.008	0.092	92	0.017 7	0.002 3	11.5
1 250	10	0.006	0.094	94	0.017 5	0.002 5	12.5
1 280	4	0.007	0.093	93	0.017 2	0.002 8	14

钢铁材料中的第二相很少有单纯的二元第二相,但也很少出现真正化学意义的三元以上的第二相。这主要是因为,当钢中同时存在多种第二相形成元素时,将可能形成多种类型的单元和二元第二

相,而这些单元和二元第二相由于晶格常数相近,通常可以相互溶解,同时还可能溶入多种其他的元素,这就使得钢中经常出现三元以上的第二相。表 3 给出了 Nb、Ti 碳氮化物的晶格常数。

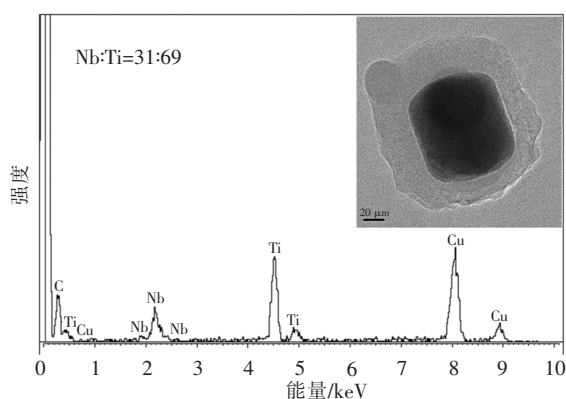


图1 典型铌钛碳氮化物第二相析出形貌及能谱分析
Fig. 1 Morphology and EDS analysis results of the typical (Nb, Ti)(C, N) precipitate

表3 微合金碳氮化物晶体常数
Table 3 Lattice constant of the (Nb, Ti)(C, N) precipitates

元素	晶体常数(Å)	
	碳化物	氮化物
Ti	4.31 ~ 4.33	4.22 ~ 4.24
Nb	4.45 ~ 4.47	4.37 ~ 4.40

二元第二相热力学理论已经非常成熟,可以准确地进行量化计算,大量研究表明,二元第二相热力学理论计算值与实际结果吻合较好。多元第二相的计算是联立多个二元方程,组成多元方程组,联立求解,计算相当复杂,其求解过程中经过化简后往往需要求解一个七次或八次方程。同时,由于二元第二相在钢中的固溶度积公式中相关常数总存在一定程度的测定误差,在这样的高次方程的求解过程中其误差将被放大。再者,研究已经证明,由于混合熵的作用,高元第二相中相应元素在铁基体中的固溶度较之低元第二相中相同元素在铁基体中的固溶度将减小,因此,当存在相应的第二相形成元素时,总是趋向形成多元第二相而不会形成多个低元第二相。所以,对多元第二相溶解析出的理论计算尚不成熟,多元第二相热力学理论计算结果往往与试验结果差距较大。

目前,对多元第二相的理论计算一般采用一些简化处理。在很多情况下,如果能够确定多元第二相中的某一元素在一定温度范围内的固溶量趋近于零,则可以使计算得到简化处理。例如,在考虑通常的微合金钢中出现(V, Nb, Ti)N、(V, Ti)(C, N)等四元第二相时,由于TiN的固溶度积显著小于NbN、TiC、VN、VC的固溶度积,计算结果表明,在较高温

度下沉淀析出相的化学成分相当接近于二元相TiN。因此,若钢材在较高温下曾保持停留,则可以认为在高温下沉淀析出或未溶的第二相是TiN,而扣除高温下沉淀析出或未溶的第二相TiN中所占用的氮、钛两元素量时,氮、钛两元素中必有一个元素的剩余量将非常接近于零。由此,在计算此后在较低温度沉淀析出的第二相时,可以近似地认为其中已不含剩余固溶量非常接近于零的那个元素,从而可以按照三元第二相的计算方法来计算较低温度下的平衡固溶度和三元第二相的化学式系数。

根据热力学多元第二相简化处理,实验钢中Ti与N元素接近3.42理想配比,因此可简化认为,热力学理论计算过程中, [Nb]与[C]分别取实验钢中该元素总量进行计算,即 [Nb] = 0.1%、[C] = 0.064%。根据热力学NbC固溶度公式可得式(1);由NbC第二相粒子原子配比1:1,质量配比7.35,可得式(2)。

$$[\text{Nb}] \cdot [\text{C}] = 10^{2.96 - 7.510/273 + t} \quad (1)$$

$$\frac{0.1 - [\text{Nb}]}{0.064 - [\text{C}]} = \frac{92.9}{12.011} = 7.735 \quad (2)$$

方程联立得:

$$[\text{Nb}] = \frac{-0.395 + \sqrt{0.395^2 + 4 \times 7.735 \times 10^{2.96 - \frac{7.510}{273 + t}}}}{2} \quad (3)$$

根据式(3)求得,试验钢铌理论全回溶温度为1184℃。而在1180℃加热4h,得到实际回溶量仅约为总量的50%,在1250℃加热2.5h仍有9%残留铌未溶解,说明铌实际回溶较理论回溶有明显的“滞后”和“残留”现象。“滞后”现象亦应与析出相中铌钛互溶现象相关,铌钛碳氮化物互溶造成混合熵降低,使完全回溶温度高于简化处理的理论完全回溶温度,同时由于析出相中铌钛相互包裹,延迟了铌回溶速度,从而造成“滞后”现象。

图2给出了铌理论回溶曲线与加热4h不同温度下铌实际回溶量。可见,1180~1250℃,实际回溶量曲线之弧度与理论铌回溶曲线弧度相近,加热温度高于1250℃后,实际回溶量呈平台走势,说明高于1250℃后加热,铌回溶速度极为缓慢。图3给出了加热时间对铌回溶量的影响,可见1230℃加热时,铌回溶速度与加热时间呈近线性增长关系,而1250℃加热时,加热时间低于2.5h,铌回溶速度很快,在2.5h左右时,铌回溶量达到91%,高于2.5h后,铌回溶速度减缓,呈近平台方式增长。

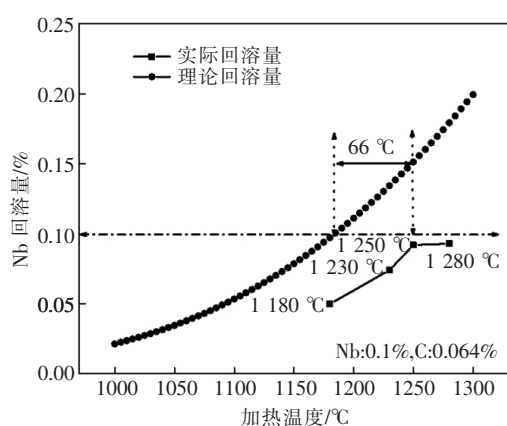


图2 铌理论回溶曲线与加热4 h实际回溶量
Fig.2 Nb redissolution of theoretical curve and measured value after soaking for 4 hrs

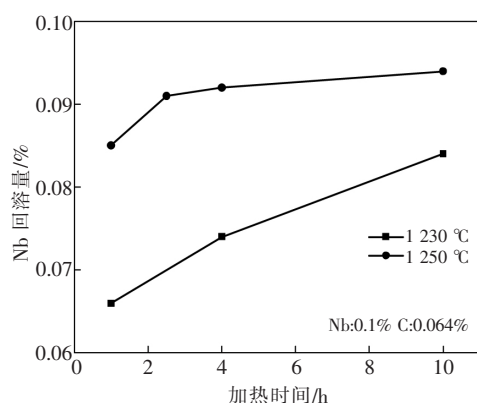


图3 加热时间对铌回溶量的影响
Fig.3 Relationship between Nb redissolution value and heating time

综上所述可知,高强度管线钢加热温度可选择1250 °C,加热时间选择2.5 h左右,即可使铌元素回溶量在90%以上,达到近完全回溶效果。

2.2 钛元素在钢坯加热过程中的回溶规律

由表2电解试验结果可见,钛回溶量亦随加热温度的升高和加热时间的延长而增加。在保温4 h情况下,在1250 °C保温,回溶量的增长趋势与1230 °C时相同,只是回溶量略有提高。钛回溶量亦呈随加热时间延长而增加趋势,但受加热时间的影响明显小于Nb的回溶。1280 °C加热4 h,钛回溶量仅为总量的14%,说明该1280 °C以下,钛碳氮化物具有良好的稳定性。

本试验钢Ti与N元素接近3.42理想配比,根据热力学多元第二相简化处理,可按简单TiN二元第二相进行热力学理论计算。根据热力学TiN固溶

度公式可得式(4);由TiN第二相粒子原子配比1:1,质量配比3.28,可得式(5):

$$[\text{Ti}] \cdot [\text{N}] = 10^{0.32 - 8000/(273+t)} \quad (4)$$

$$\frac{0.020 - [\text{Ti}]}{0.0067 - [\text{N}]} = \frac{47.90}{14.0067} = 3.420 \quad (5)$$

方程联立解得:

$$[\text{Ti}] = \frac{-0.00996588 + \sqrt{0.00996588^2 + 4 \times 3.42 \times 10^{0.32 - \frac{8000}{273+t}}}}{2} \quad (6)$$

图4给出了钛回溶热力学理论曲线与试验结果的比较。由图4可以看出,钛碳氮化物第二相在高温均热过程非常稳定,1280 °C加热4 h,理论Ti回溶量为0.003%,占总含量的18%,实际回溶14%。不同温度加热4 h,钛实际回溶量明显低于理论回溶量,同铌回溶情况相似,钛元素实际回溶量较理论回溶量有明显的“滞后”现象。分析认为,钛元素回溶的“滞后”现象与铌元素的该现象原因相似,铌钛多元碳氮化物混合熵降低,多元碳氮化物固溶度低于其相应多个二元第二相组元固溶度线性叠加,关于多元第二相混合熵的研究目前还没有成熟的理论和试验数据。图5给出了加热时间对钛回溶量的影响,可见1230 °C加热时,钛回溶速度与加热时间呈近线性增长关系;而在1250 °C加热时,加热时间低于4 h,钛回溶速度与保温时间呈近线性增长关系,高于4 h后,钛回溶速度减缓。

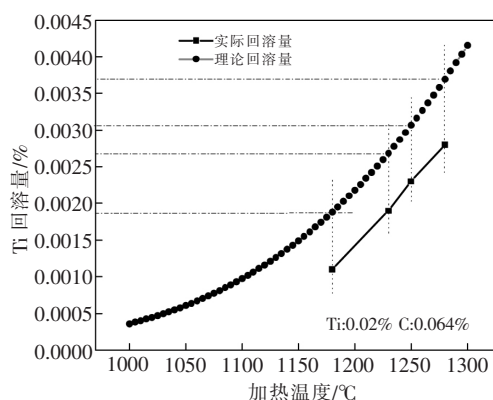


图4 钛热力学理论回溶曲线与加热4 h试验结果比较
Fig.4 Ti redissolution of theoretical curve and measured value after soaking for 4 hrs

综上所述可知,高强度管线钢加热温度在1250 °C时,Ti实际回溶较少仅11%,钛元素形成的钛碳氮化物,具有良好的稳定性。

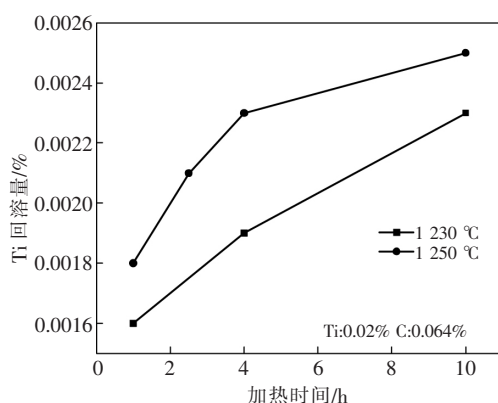


图5 加热时间对钛回溶量的影响

Fig. 5 Relationship between Ti redissolution value and heating time

3 结论

1) 钢坯加热过程中, 铌元素实际回溶量较理论

回溶量有明显的“滞后”和“残留”现象。

2) 1 180 ~ 1 280 °C 区间加热, 铌实际回溶量总是不同程度地低于理论回溶量; 温度低于 1 250 °C 时, 随加热时间的延长和温度的升高铌回溶效果明显; 温度高于 1 250 °C, 加热时间大于 2.5 h 后, 铌残留 6% ~ 9%, 该部分残留以 Nb、Ti 复合碳氮化物形式存在, 具有很强的稳定性, 随温度的提高与时间的延长回溶极为缓慢。

3) 钛元素回溶规律同样存在实际回溶量较理论回溶量的“滞后”现象, 1 280 °C 加热 4 h, 实际回溶仅为总量的 14%, 说明钛元素形成的钛碳氮化物在 1 280 °C 以下温度具有良好的稳定性。

4) 高强度管线钢加热温度可选择 1 250 °C, 加热时间选择 2.5 h 左右, 即可使铌元素回溶量在 90% 以上, 达到近完全回溶效果, Ti 实际回溶较少, 仅 11%, 钛元素形成的钛碳氮化物, 具有良好的稳定性。

参考文献

- [1] Speer J G, Hansen S S. Austenite recrystallization and carbonitride precipitation in niobium microalloyed steels [J]. Metallurgical-Transactions: A, 1989, 20: 25.
- [2] Qu Jinbo, Shan Yiyin, Zhao Mingchun *et al.* Effect of accelerate cooling on microstructure and microstructure of controlled rolled pipeline steels [J]. Iron and Steel, 2001, 31(9): 46.
(曲锦波, 单以银, 赵明纯, 等. 加速冷却对控轧管线钢组织和性能的影响 [J]. 钢铁, 2001, 31(9): 46.)
- [3] Xiao Baoliang, Xu Yunbo, Dong Yi *et al.* Application of large deformation at high temperature and ultra fast cooling process in production of pipeline steel [J]. Iron and Steel, 2010, 45(6): 49.
(肖宝亮, 许云波, 董毅, 等. “高温大变形+超快冷”工艺在管线钢生产中的应用 [J]. 钢铁, 2010, 45(6): 49.)
- [4] Sun Leilei, Bai Mingzhuo, Zheng Lei. Influences of two-stage cooling processes on microstructure of strain-based designed X70 pipeline pipeline steel [J]. Iron and Steel, 2014, 49(9): 81.
(孙磊磊, 柏明卓, 郑磊. 两阶段冷却工艺对基于应变设计 X70 管线钢组织的影响 [J]. 钢铁, 2014, 49(9): 81.)
- [5] Luo Zong'an, Chen Xiaofeng, Xie Guangming *et al.* Microstructure and mechanical property of vacuum hot-rolled 825 alloy/X65 pipeline steel clad plate [J]. Iron and Steel, 2017, 52(3): 64.
(骆宗安, 陈晓峰, 谢广明, 等. 真空轧制 825 合金/X65 钢复合板的组织性能 [J]. 钢铁, 2017, 52(3): 64.)
- [6] Song Jiayou, Shan Qinglin, Jing Cailiang *et al.* Improvement on central segregation of pipeline steel X65MS [J]. China Metallurgy, 2016, 26(8): 64.
(宋佳友, 单庆林, 景财良, 等. X65MS 管线钢中心偏析改善的实践 [J]. 中国冶金, 2016, 26(8): 64.)
- [7] Wang Zhiyong, Li Shaopo, Li Qun *et al.* Research and development of low-cost X80 pipeline steel [J]. China Metallurgy, 2016, 26(11): 64.
(王志勇, 李少坡, 李群, 等. 经济型 X80 管线钢的研制开发 [J]. 中国冶金, 2016, 26(11): 64.)
- [8] Yong Qilong, Wu Baorong, Bai Aimin *et al.* calculation for the composition of niobium carbonitride in niobium microalloy steels [J]. Journal of Iron and Steel Research, 1990(2): 67-72.
(雍岐龙, 吴宝榕, 白埃民, 等. 铌微合金钢中碳氮化铌化学组成的计算与分析. 钢铁研究学报, 1990(2): 67-72.)
- [9] Itman A, Cardoso K R, Kestenbach H J *et al.* Quantitative Study of carbonitride precipitation in niobium and titanium microalloyed hot strip steel [J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 1998, 19(2): 59-72.
(Itman A, Cardoso K R, Kestenbach H J, 等. 含铌和钛的微合金热轧带钢中碳氮化物析出的定量研究 [J]. 钢铁钒钛, 1998, 19(2): 59-72.)

编辑 邓淑惠