

能微合金化高纯净钢及其性

任 浩

(莱芜钢铁股份有限公司特殊钢厂, 山东 莱芜 271126)

摘 要: 介绍了微合金化元素Nb、Ti、V、B等在钢中的作用机理, 总结了钢中杂质元素O、S、P、H、N等的危害及降低有害元素的途径, 探讨了洁净钢加工过程中的性能变化规律, 指出微合金化和高纯净是改善钢性能的重要途径。

关键词: 微合金化; 洁净钢; 再结晶; 控轧控冷

中图分类号: TF704.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-4620(2000)05-0040-03

High Purity Steel With Microalloying and Its Properties

REN Hao

(The Special Steel Plant of Laiwu Iron and Steel CO., Ltd,

Shandong Laiwu71126, China)

Abstract: Introduces the action mechanism of microalloying elements such as Nb, Ti, V, B, etc, sums up the harm of O, S, P, N, element, etc, in steel and the methods for decreasing harmful elements, discusses the change rule of high purity steel in the process of working, points out microalloying and high purity of steel are important ways for improving the properties.

Key words: microalloying; purity steel; recrystallization; controlling rolling and controlling cooling

自1975年以来, 低碳微合金钢因其节能和节省资源, 并具有高强度和高韧塑性等优异的综合性能而得到了飞速发展。目前, 石油、化工、汽车、造船等行业对材料提出了更为苛刻的强韧性及焊接性能等要求, 加之冶炼、加工、热处理等工艺的进一步发展, 生产高纯净微合金钢已有可能, 也将成为必然趋势。现代冶炼技术显著降低了钢中各种杂质的浓度, 加入的微合金化元素通过细化晶粒、改变相变动力学、借助于过饱和状态的脱溶及时效过程, 可改变传统的加工和热处理方式, 使钢的强度、韧性、工艺性和物理化学性能得到良好的匹配, 从而能大幅度地调整材料的性能。

1 微合金化元素在钢中的作用

1.1 Nb在钢中的作用

Nb在钢中可以以置换溶质原子存在, 对再结晶的抑制作用与其和铁原子尺寸及电负性差异有关, 即所谓的

溶质拖曳机制。Nb原子比铁原子尺寸大,易在位错线上偏聚,其偏聚浓度也相对增高,从而对位错攀移产生较强的拖曳作用,使再结晶形核受到抑制,因而对再结晶具有强烈的阻止作用,这种作用高于Ti、Mo、V,是与铁原子尺寸相差较小的Mn、Cr、Ni对再结晶的阻止作用的几十倍或上百倍。

铌在钢中可形成 $\text{NbC} \sim \text{NbC}_{0.87}$ 间隙中间相。在再结晶过程中,因NbC、NbN对位错的钉扎和阻止亚晶界的迁移使再结晶时间大大延长,且随析出量的增加而增大。在临界温度之上,Nb元素对再结晶的影响表现为溶质拖曳机制;而在此温度之下,则表现为析出钉扎机制。

以Nb-V-N复合添加时,可形成 $(\text{NbV}) (\text{C}_{1-x}\text{N}_{1-y})$ 。Nb比V的完全固溶温度高得多,故在均热温度不是很高时Nb不宜单独加入。若Nb和V复合添加时,既能提高钢的强度又能改善钢的韧性,这是因为V固溶温度低,可以起沉淀强化作用,而Nb在较低的均热温度下大部分不溶解,可以起细化晶粒的作用。尽管NbN也能阻止均热态奥氏体晶粒粗化,但由于其在奥氏体中具有较大的固溶度,故若要采用NbN来阻止均热态晶粒粗化,就必然要同时产生固溶或沉淀析出的细小Nb(CN)对再结晶起阻止作用,因而在典型的再结晶控轧钢中不能采用NbN来阻止均热态晶粒粗化。

Nb(CN)比NbC溶解度低,因此在较低的再加热温度下就可得到所期望的固溶铌量。换言之,在相同的再加热温度下,就可以使更多的铌固溶,并在较高的轧制温度下有效推迟再结晶的发生。这就是所谓的“高温轧制工艺”。较高的溶解度和较高的加工温度两者均使终轧温度下有更多数量的固溶铌,这些固溶铌随后可以通过在铁素体中的析出而产生进一步的强化。

铌的突出特点是提高了奥氏体的再结晶温度而使奥氏体晶粒细化,热加工时在非再结晶区用大的变形量增加总的晶界面积,同时由于应变诱导沉淀的作用使这些界面成为相变时的择优形核地点。

1.2 Ti在钢中的作用

钛在钢中主要以TiC或Ti(CN)的形式存在。钛比铌的固溶温度稍低,即在相同的固溶温度下,Ti比Nb溶解量多些。Ti具有阻止形变奥氏体再结晶的作用,可以细化晶粒;此外,Ti有促进粒状贝氏体形成的作用,在控轧控冷的低碳贝氏体非调质钢中得到应用。

钛形成高温下非常稳定的TiN,在热加工前的再加热过程中抑制奥氏体的晶粒长大^[1]。此外,钛还可以夺走Nb(CN)相中的N,若钛的含量刚好足以固定大多数的氮,钛的加入可使Nb形成几乎是纯的碳化铌,而不是无钛钢中的氮化铌。钛的固溶度非常低,在钢材Ti含量适宜(0.01%~0.02%)时才能同时满足各方面的要求,更低的Ti含量将不能得到足够体积分数的TiN来有效阻止晶粒粗化。虽较高的Ti含量将导致粗大的液析TiN的出现而不能起到阻止晶粒长大的作用,但超出Ti/N理想化学配比的Ti将以固溶Ti形式或以细小TiC质点形式而显著阻止再结晶。

1.3 V在钢中的作用

钒在微合金钢中单独加入时形成VC,属中间相,其化学式可在 $\text{VC} \sim \text{V}_4\text{C}_3$ 之间变化。在较低的加热温度下,其碳化物可以完全溶解(至少是绝大部分)到奥氏体中,因此V的利用率高,对沉淀强化的贡献大,成为非调质钢中的主要的和常用的微量添加元素,为钛和铌所不及。

钒的碳化物主要以相间沉淀的形式析出,在 α 相区内析出量不多,并与 α 相保持共格关系。相间析出物呈点带状分布,每条点带近似平行,析出物以相界为析出源,点带间距随冷却速度的增加而减小。V可使沉淀相体积分数的增加,沉淀相的密度增加和间距减小,从而能提高钢的综合性能。

1.4 B在钢中的作用

硼的主要作用是提高钢的淬透性, 因为加入极少量的硼(0.0005%~0.0030%)就能提高钢的淬透性。硼作为表面活性元素, 吸附在奥氏体晶界上, 延缓 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的作用, 其在奥氏体晶界的偏聚阻碍铁素体的形核而有利于贝氏体的形成, 故对铁素体生成的延缓要比对贝氏体延缓大得多, 因而提高了淬透性^[2]。硼推迟 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的间接效果是使合金元素的溶解度提高, 因为合金元素在奥氏体中的溶解度高于铁素体, 因此推迟了自时效效应, 使材料在轧制之后由于时效而进一步强化。

硼量低于0.0005%时对提高淬透性的作用甚小, 高于0.003%则会使钢中产生的硼相($\text{Fe}_3(\text{CB})$ 、 $\text{Fe}_3(\text{BC})_6$ 、 Fe_2B)沿奥氏体晶界析出, 产生热脆现象。硼在钢中的溶解度虽然极低, 作用机制却十分复杂。硼和氮、氧都有很强的亲和力, 与各种缺陷(如位错和空位等)有强烈的相互作用, 并能和S、C化合, 且易于和钢中的其他元素形成各种类型的夹杂物。

硼加入铌钢中, 增加了对奥氏体再结晶的阻力, 这主要来自于应变诱导的硼偏聚。由于硼可以减小铌的晶界扩散系数, 所以硼加入铌钢后增加了铌对晶界的拖曳作用。B和Nb的微合金复合对再结晶的阻碍也来源于(Nb、B)复合物的形成, 这样的复合物存在于新晶界上, 增加了铌原子的溶质拖曳作用力, 减小了界面迁移速度和再结晶驱动力^[3]。

1.5 微合金碳氮化物

在微合金钢中, 碳氮的间隙固溶强化不是主要的强化方式, 故多数的现代工程结构要求微合金钢有较低的碳当量, 避免损害钢材的韧性、切削性和焊接性能。

在均热温度下处于固溶态的合金元素才可能起到阻止再结晶的作用, 提高均热温度固然可以使有关的合金元素溶解, 但均热温度过高会造成晶粒过分粗大和能源消耗增加。由微合金碳氮化物在奥氏体中的固溶度公式可知, 当钢中碳含量降低时, 在同样的均热温度下微合金元素的溶解量将随之增加, 而在同样的微合金元素含量下其固溶温度将随之降低。由于一般合金钢中M/C比值均低于理想化学配比, 故降低碳含量意味着钢材化学成分中M/C比值接近于理想化学配比。钢材化学成分接近理想化学配比还能保证在终轧温度下有更多的微合金元素仍处于固溶态, 从而具有更大的沉淀强化能力。

与碳化物相比, 氮化物的溶解度较低是有利的。对于一定数量的微合金元素, 氮化物将生成较大体积分数和较稳定的质点。

在用Ti和V微合金化的钢中, 可视氮为一种有价值的合金元素。稳定的细小弥散的TiN质点能防止通过反复再结晶而细化的奥氏体聚合。VN沉淀因为质点尺寸较小, 比VC质点更为有效, 加入少量的钒可以达到所预期的沉淀强化。V和Ti复合加入到非调质钢中, V主要起强化作用, Ti起抑制晶粒长大作用以改善韧性。

钢中的N含量也要适当控制, N太低时在均热温度下固溶的Ti量将增大, 且TiN的粗化速率增大; 而N太高时又有可能形成液析TiN, 且超出理想化学配比的N将可能增大VN的应变诱导析出倾向, 从而略微升高钢的完全再结晶温度。因此, 钢中的N含量应适量, 对微Ti处理的钢大致控制在0.015%左右。

所有钛、钒、铌的氮化物和碳化物都是面心立方, 彼此可以完全互溶。因此, 它们的碳氮化物可能以复合形态存在。但这些元素复合加入时所表现出来的状态和性质, 并不是它们单独加入时的简单的线性叠加, 而是表现出极为复杂的相互作用, 从而对固溶体的物化性质产生了一定的影响, 因此这也是目前学术界较为活跃的研究领域。

2 钢中杂质元素的危害

关于洁净钢的概念, E. K. Holappa认为有两点:一是钢中杂质元素要超低量,即钢中S、P、O、N、H甚至包括C应超低量,二是严格控制钢中非金属夹杂物的数量和形态。

钢中氧含量过高,氧化夹杂增多,不仅影响钢的韧性,而且硬性的氧化物在外应力作用下,特别是在周期性外应力作用下易导致疲劳裂纹,在表层下的夹杂物周围产生所谓“蝶翅状结构”的疲劳裂纹,降低钢的使用寿命。

钢中的线性硫化物是裂纹源,对于中厚板易产生SSC和HIC裂纹。当钢中的S大于0.025%时,连铸坯产生裂纹的倾向性大为增加,S低则有很好的抗层状断裂的能力^[4]。II类和III类已被拉长的锰的硫化物夹杂物是氢致破裂源,其敏感性的趋势随硫含量的增加而增加。钢中硫化锰夹杂物会引起氢致裂纹的起裂,而磷的微观偏析含量的增高将会加速氢致裂纹的扩展。因此,为提高钢的抗湿硫化氢腐蚀性能,应将钢中的硫、磷的含量降到很低。

钢中P过高,在凝固时会产生严重偏析而导致产品脆裂。经研究发现钢中P、Sn、Sb、As等杂质元素会使钢的回火脆化敏感性增加,钢中Si、Mn含量增高也会对脆化起促进作用^[5]。

钢中H含量过多,易于产生氢裂(即白点)。用适量稀土金属或加钙进行变性处理及有效控制非金属夹杂物的形状是改善钢抗氢致破坏的较为有效的方法。

钢中间隙元素的存在显著影响钢的疲劳寿命、强度、韧性和塑性。随着钢中碳含量的降低,珠光体间距变小,钢的抗拉强度下降,韧性提高;随着钢中氮含量的下降,钢的屈服应力下降,韧性提高^[6]。

如有高锰的偏析带存在时,即使没有被拉长的夹杂物作为形核源,也会发生氢致破裂。在上述条件下,氢致破裂可在小的硫化物上形核,或在偏析带中碳化物上形核。裂纹有沿珠光体或沿低温转变产物(马氏体/贝氏体)扩展的趋势,且与转变产物中的锰含量有关,而与平均锰量无关,因为裂纹有沿转变产物扩展的趋势,并且其形成受锰的显微偏析控制。

采取措施减少其中的一种或几种有害元素是能够实现的,但同时降低所有有害元素则很困难,这是由降低多种元素的条件要求不同造成的。譬如:S、O低时,钢液从大气中吸N严重;S、O高时,阻止钢液中N的去除;脱P要求低碱性氧化渣,而脱S需要高温还原渣等等。故对钢中有害元素的去除也只能针对某一种或几种元素,而不可能针对所有的元素。

3 洁净钢的控轧控冷

目前,洁净钢生产中采用的控轧控冷工艺主要分为两类:一类为传统控轧控冷工艺,一类为再结晶控轧控冷工艺。

传统控轧钢的均热温度应选在微合金氮化物全固溶温度略高一点(约20℃左右)的温度。但对于需要用第二相质点控制均热态尺寸的钢,则要根据所需的未溶第二相的体积分数的要求来确定均热温度,此时的均热温度将比全固溶温度低一些。开轧温度既要获得形变晶粒细化的效果且不产生混晶组织,又要达到较高的生产率和较低的能源设备消耗,为此一般开轧温度取在无再结晶温度以下30~50℃。在传统轧制中,形变量越大越好,因为在无再结晶温度以下的形变量越大,形变细化效果就越大,若考虑到晶粒“碎化”造成的有效晶界面积的增加,则形变晶粒细化效果将随终轧温度的降低而有所增大。此外,轧制温度较低时还有可能在钢中产生明显的错位和亚结构强化效果,从而进一步提高钢的强度,但此时须考虑轧机的负载能力。终轧

后必须快速冷却以保证获得显著的相变晶粒细化效果，同时也减小发生再结晶的可能性。

再结晶控轧钢材的均热温度不能太高，以避免发生显著的晶粒粗化。均热时间不能太长，以避免某些微合金颗粒（如TiN）由于Ostwald熟化过程而逐渐粗化，此外，短的均热时间可得到固溶量低的奥氏体，这也有助于钢材变形后迅速再结晶。钢材均热后应立即开轧，使开轧温度基本接近于均热温度，且须保证每一道次的变形量，既可使形变奥氏体晶粒能[CM(22)]够完成再结晶，又能防止再结晶后晶粒的粗化，再结晶控轧钢终轧温度必须高于通常的轧制变形量下的完全再结晶温度，以避免产生部分再结晶；轧后应一直加速冷却到 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变温度以下，从而将轧后快冷与相变控冷结合在一起。

尽管再结晶控轧与传统热轧有许多相近之处，但它们之间仍有明显的区别，即再结晶控轧必须对整个轧制过程实施全面的控制，才能达到显著的再结晶细化晶粒的目的。

4 结束语

微合金化洁净钢以其优异的综合性能及节省资源和能源的优势而获得了飞速的发展，必将成为冶金行业产品的主流。以下几个方面可能会成为关于微合金化洁净钢研究较为活跃的领域：微合金化元素复合加入时，它们的相互作用及对综合性能的影响；杂质元素的冶炼控制及其对夹杂物的改性；洁净钢的加工工艺等。

参考文献：

- (1) 高甲生，洪永昌，黄锡镛等。微合金钢焊接热影响区奥氏体晶粒长大的研究。钢铁钒钛，1996，17(1)：8
- (2) 柳得槽，林昌，傅杰等。高纯净微合金钢的连续冷却转变与组织细化。金属学报，1999，35(9)：923
- (3) 柳得槽，林昌，傅杰等。形变对奥氏体中温等温转变组织与性能的影响〔J〕。北京科技大学学报，1999，21(2)：166
- (4) 张立峰，吴巍，蔡开科。洁净钢中杂质元素的控制。炼钢，1999，5：36
- (5) 柳曾典。钢的纯净化是压力容器安全的重要保证。机械工程材料。1994。18(1)：21
- (6) 马廷温，威平。清洁钢发展现状及今后发展。特殊钢，1994，15(2)：1

[返回上页](#)