

微合金化钢现代进展

RECENT DEVELOPMENTS OF MICROALLOYING STEEL



中信美国钢铁公司(北京)



中信铌钢发展奖励基金



TG 142.53
C 23
C.2

序

二十年前在美国华盛顿召开了“微合金化’75”国际会议，总结了六十年代以来在微合金钢的理论知识、生产工艺和应用方面取得的成就，并且形象地指出，它像一座浮在海上的冰山，刚刚露出上面的一角，具有广阔的发展前景。因为微合金化符合节约资源、提高性能、降低成本这些材料发展的总趋势。1975年国际会议之后举行过多次有关低合金钢和微合金方面国际会议，1985、1990、1995年在北京就召开了三届低合金高强度钢大型国际会议，在这二十年中无论理论研究、生产技术和推广应用都有了很大的发展。1995年分别在美国匹兹堡和中国北京举行的两次会议的论文集，集中反映了近几年这些方面的情况。中信美国钢铁公司（北京）为了推动微合金钢在中国的推广，组织专家教授将具有代表性的论文翻译出版，并邀请在低合金钢方面有很深造诣的曹荫之和姚卫薰二位教授撰写了一篇汇总论述，以便读者对微合金钢的技术进步有全面系统的了解。我国有丰富的钒、钛、铌等微合金资源，工厂正在进行现代化的技术改造，钢铁产品急需升级换代和与国际接轨，最近国家对低合金钢的生产和应用给予了很大的重视。我相信这本书的出版，将对低合金钢在中国的发展起到很大的推动作用。

刘春来

一九九六年六月五日

编者序

我国低合金钢数十年来，从无到有、自成体系、自我完善、为国民经济建设和国防现代化作出了具有历史意义的贡献。近20年努力跟踪世界钢的微合金化和控制轧制技术的发展趋势，在装备改造和工艺技术方面也有了可喜的进步，中国已成为世界微合金化基础研究和开发生产领域，后来居上的一员。诚然，与国外先进水平相对照，还有不小的差距，与我国现代化的宏伟目标和经济持续增长反馈的需求来衡量，还很不适应。中信美国钢铁公司致力于推进我国低合金钢开发的事业，希望在钢铁强国的进程中尽一份微薄的力量。我们认为美国匹兹堡举行的'95微合金化国际会议的重要性在于：全面地总结了近20年世界微合金化；与其相适应的工艺技术的进展；以及工业发达国家和发展中国家在发展新型低合金高强度钢——微合金化钢的生产应用方面的成功经验，这次会议是钢铁工业现代进展中又一座新的里程碑，评价甚高。我们有意以《微合金化钢现代进展》为题编一本集子，提供给各冶金企业和有兴趣于微合金化的科技人员，作为一面镜子，对指导我们今后微合金化钢研究和生产会有莫大的帮助。令人高兴的是，钢铁研究总院王祖滨教授、沈阳工业学院曹立讲师应邀翻译了'95微合金化(匹兹堡)和'95低合金高强度钢(北京)两个论文集中极有价值的数篇综合性论文。又由我国对低合金钢研究和开发造诣深厚的曹荫之和姚卫薰二位教授悉心撰写了一篇导读论文，阐述了他们的观点，借鉴别人的经验、加快自己的步子，令人感动。得知我们编译这本书，我国低合金钢老前辈刘嘉禾先生欣然作序，为此举增色不少。中信美国钢铁公司和中信铌钢奖励基金谨以这本书诚挚地献给拟在今秋召开的全国低合金钢会议，祝愿我国钢的微合金化由此进入一个新的更为辉煌的发展时期。

中信美国钢铁公司(北京)副总经理

傅俊岩

1996.6.16

目 录

序

借鉴世界先进经验,加速微合金钢的发展	1 - 42
'75 微合金钢会议以来二十年	43 - 56
高性能钢设计和生产工艺的新概念	57 - 87
微合金化钢板物理冶金和生产工艺的最新进展	88 - 122
微合金化钢板钢管和锻件	
——油气生产的关键材料	123 - 140
南美微合金钢的研制和生产	141 - 164
南美的微合金化	165 - 190

借鉴世界先进经验，加速微合金钢的发展

曹荫之 姚卫薰

摘要

本文综合了两个国际学术会议的几篇重要文献，阐述了国际上微合金钢的发展趋势，介绍了微合金高性能钢的钢种设计及其生产工艺新概念，着重讲述了微合金化钢板带材的物理冶金和生产工艺新进展以及发展中国家（南美诸国）实现微合金化、加速钢铁工业改造的范例，期望对我国钢铁工业的进步有所启迪。

引言

三十年前，在美国华盛顿召开了 MICRO - ALLOYING'75 国际会议（简称 MA'75），它作为这种新的工程材料发展的里程碑，重要性有三方面：总结了前一阶段微合金化钢在理论知识、生产工艺水平及应用情况的发展现状，对其作出了全面的评价；通过对大直径管线用中厚板和与之同步发展的热轧带钢的研究，了解了微合金化和生产工艺之间的关系及其在形成钢的最终显微组织时的使用。为了充分发挥微合金元素对提高钢的强度和韧性的潜力并使钢在热轧过程中达到最大程度的晶粒细化，对合金设计和热轧工艺参数的制定，提出了统一的研究方法；对微合金钢新的用途，特别是在汽车制造领域中的推广应用，起到了促进作用。

包括 Al 在内的微合金元素在钢中使用，已有了五十年左右的历史（图 1）[1]。加入量约为 10^{-3} 至 $10^{-1}\%$ 。在生产实践中，人们认识到对任何钢通过严格控制热变形温度、道次和压下率等，都可使钢的强度及对脆性破断的抗力得到一定提高。这就在热变形工艺上发展出了所谓热机械处理（TMP），它可定义为：为了使钢在相变前的奥氏体中达到预定的显微组织这一冶金目的而选定

的热变形(轧制、锻造和挤压等)制度。对普通碳素钢和一些传统的低合金钢实行 TMP 所取得的效果并不大, 但当加入微量碳氮化物形成元素 Nb、V、Ti、Mo 或 B 后, 性能的改善十分显著, 也就是说, 生产微合金钢采用 TMP 并结合适当的冷却制度, 就可以使钢的性能达到与热处理状态的相比, 美甚至更好, 这在经济上有着巨大的吸引力, 也是微合金钢推广应用的动力所在。

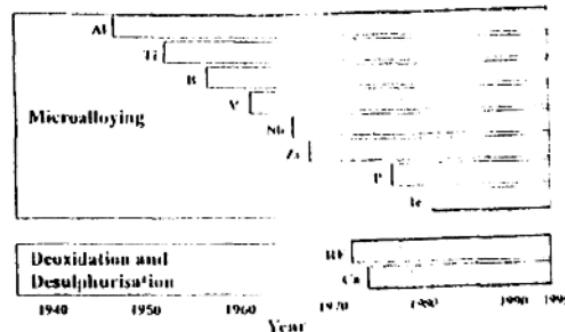


Figure 1. Chronological development of the use of microalloying elements in steels

自 1975 年国际会议以后, 微合金钢生产已扩大到棒材、钢筋、锻钢、机械零件等方面, 其中最重要的是用作成型性优良的冷轧汽车薄板, 在理论研究和生产技术上更有了长足的进步。现就微合金钢的物理冶金研究, 冶炼和热变形工艺的发展及应用情况分述如下:

一、微合金元素在钢中作用的机制 与合金设计的发展

迄至 1975 年, 对铁素体—珠光体钢中组织和性能之间关系

的了解是在 Petch 表示屈服强度与晶粒尺寸的依赖关系经验公式的基础上，运用多次回归分析，扩展到包括固溶强化、珠光体体积分数及沉淀强化等在内的其他强化项。关于沉淀强化分量很难从基本原理计算出来，而是估定的。也认识到了其中晶粒细化的强化最为重要，因为它不仅能有效地提高强度，而且还能同时改善韧性。类似的办法也曾用来计算抗拉强度及韧性，但这些计算远不够精确。

这一时期已认识到利用微合金元素和控制热加工时的温度、压下率等对“调节奥氏体”以细化铁素体晶粒的作用。为了描述在“调节”过程中的晶粒组织演变情况，引入了一个定量参数 S_v 。
 S_v 是每单位体积中的奥氏体界面，它表示铁素体可能形核的地点。有两种用来调节奥氏体的方法：其一是传统的控制轧制 (CCR) 即在低于奥氏体再结晶温度 T_{RXN} 变形，产生了未再结晶的“薄饼形晶粒”，其中还有一些形变带和孪晶，在这种情况下，铁素体形核不仅在晶粒边界上，而且也在晶粒内的孪晶界和形变带上开始。对于这种情况， S_v 的计算包括了晶粒边界，孪晶界面和形变带的面积。为了达到最大程度地细化铁素体晶粒的效果，大约 70% 的形变是在低于 T_{RXN} 的温度进行的，这就是造成终轧温度很低，轧制负荷很大，产量降低。为此，就希望有高的 T_{RXN} 温度。因为 Nb、Ti 和 V 延缓抑制形变奥氏体再结晶，其能力以 Nb 为最大而依次降低，所以用 Nb 微合金化来提高 T_{RXN} ，曾经广泛地用于以 CCR 方法生产中厚板。有人认为只有低于 T_{RXN} 温度形变才能称之为 TMP。这种方法对于轧制速度快因而终轧温度较高的热轧带钢的生产是不合适的。另一种调节奥氏体的方法是在高于奥氏体再结晶温度 T_{RXN} 时变形。在每道次后通过再结晶使奥氏体晶粒细化，随后又粗化，这样逐渐使晶粒变细。 S_v 随之而增加，因为相变时铁素体是在奥氏体晶界上形核，随着形核地点的增多，转变生成的铁素体晶粒也就细化了。这种通过再结晶使奥氏体晶粒变细的方法称之为再结晶控制轧制 (RCR)，轧后以较快的冷却速度加速冷却 (AC)，可以使奥氏体过冷而降低相

变温度，增加了奥氏体转变成铁素体的比例，得到更细小的铁素体，从而进一步提高强度和韧性。

CCR 主要应用于中厚板，而 RCR + AC 主要用于热轧带钢，这两种方法都产生了小于 5 微米 (ASTM12 级) 的铁素体晶粒，可使屈服强度提高 200 MPa 左右。

Nb、Ti 及 V 这三种微合金元素都可以在奥氏体或铁素体中沉淀。因为在奥氏体中的溶解度较大而扩散速率较小，故在奥氏体中沉淀比在铁素体中缓慢。形变加速了沉淀过程，而“应力导致”沉淀由于钉扎住晶粒边界而抑制了再结晶。溶质原子对奥氏体晶界的拖拽作用也对抑制再结晶有所贡献。一般地，应使在奥氏体中沉淀减至最少，以使在固溶体中保持较多的合金而留待铁素体中沉淀。这可依靠合金化增加微合金元素在奥氏体中的溶解度，例如在含 Nb 钢中加入 Mn 或 Mo 来达到。

Ti 因为在奥氏体中溶解度高，对沉淀强化有利，但是由于它的化学活性太大，加入到钢中的 Ti 极易与 O、N 及 S 相结合，剩余部分才对形成 TiC 沉淀是有效的。这种“有效 Ti”的波动很大，故含 Ti 钢的性能难于保持一致。

V 可以在铁素体中形成碳化物、碳氮化物或氮化物沉淀，最有效的是氮化沉淀，但增加氮可能造成脆性并使焊接性能恶化。

在低碳钢中，Nb 是很有效的沉淀强化剂，但 N 应尽可能低，因为 Nb(CN) 比 NbC 有更强的在奥氏体中沉淀的倾向。

这一时期内，一般的冶炼水平能使硫含量降低到 0.015% 左右。在热轧时，特别是对于单一方向变形的热轧带钢，MnS 被拉长，使冷弯和冲击韧性产生明显的各向异性。这时是采用加入 RE、Ti 或 Zr 的办法将 MnS 转变成高熔点复合硫化物来消除这种缺陷。

在 MA'75 之前，大部分微合金钢研究和开发工作都是以大直径管线用的中厚板生产为主，故提高其焊接性能及在焊接处的韧性极为重要。由于微合金化与传统的依靠碳当量 ($CE = \% C + \% Mn/6$) 对铁素体—珠光体钢的强化机制不同，为了达到所要

求的强度水平，碳含量可以降低一半以上，这样，在改善焊接性能的同时，还能提高延伸率和韧性。

总之，在 MA'75 时，对微合金钢的基础物理冶金知识已有广泛的了解。合金设计虽然还处于初创阶段，但其在显微组织和性能之间关系定量化的尝试，以及为了生产出所要求的显微组织，必须弄清微合金和生产工艺对显微组织形成的作用的想法，对以后世界各国生产和开发新的微合金钢有着极为重要的意义。

正因为 MA'75 会议的重大指导作用，此后二十年，由于对微合金化物理冶金的更深入了解，有关测试研究仪器及计算机辅之以数模的进一步发展，合金设计已达到较为精确化的程度，这表现在：

1. 微合金元素在钢中的作用

通过钢材的化学成分和组织性能将微合金元素的作用机制概括如图 2[2]。

基本作用	·固溶作用 ·偏聚作用 ·与 C, N, S, P 的交互作用和固定它们的作用 ·沉淀		
次生作用	·硫化物形状控制 ·晶粒细化 ·沉淀强化 ·热影响区(HAZ)韧性控制 ·淬硬性提高	·IF 状态 ·再结晶控制 ·组织的发展 ·晶界强化 ·在搪瓷时成为 H 阻阱 ·在镀锌时控制扩散	
主要产品	热轧的		冷轧的

图 2 B, Nb, Ti, V 等微合金元素对显微组织的影响[2]

常用的微合金元素(MAE)中，周期表第Ⅲ周期中的 B 可与 N 结合，第Ⅳ周期中的 Ti 可与 O, S, C, N 结合，Zr 可与 O, S,

N 结合，第 V 周期中的 V 和 Nb 都可以与 C, N 结合。氯化物和碳化物的形成焓只容许 Nb, Ti 和 V 的化合物沉淀硬化。

微合金元素可以单独使用，也可以二种甚至三种复合使用，但应了解不同 MAE 之间的交互作用及其热力学和动力学之间的差别，并加以控制，才能使钢材获得最佳性能。

2. 奥氏体的调节

研究得知：为了由奥氏体转变得到细小的铁素体晶粒，要求有高的铁素体形核速率，低的晶粒长大速率和随后低的晶粒粗化速率。高的铁素体形核速率是由于具有大量能够形核的地点 S_V 并在每一地点有高的形核速率。TMP 和奥氏体调节的主要目的就是为了获得最大的 S_V 。

对于一定的钢，奥氏体在不同再加热温度，应变速率和道次间时间的显微组织变化如图 3 示意图[3]，当形变温度降低到在通常情况下再结晶 95% 的温度，(T_{95})时，奥氏体在道次间隔时间内再结晶。当形变温度低于 T_s ，即再结晶 5% 温度时，奥氏体在道次时间终了实质上仍保持为“冷加工状态”的“薄饼形”晶粒。 T_s 表示再结晶停止温度或简称再结晶温度。在 T_{95} 和 T_s 之间的形变温度范围内，产生奥氏体部分再结晶。

MA'75 会议以前曾经采用过的 CCR 及 RCR 实质上两种完全不同的提高 S_V 的方法。实行 RCR 时，变形总是在图 3 中高于

T_{95} 的温度进行。通过每道次变形，一组等轴晶粒为新的一组较细小的等轴晶粒所取代。因为这些细晶粒在道次间时间内有很强的粗化趋势，必须有适当的机制加以抑制才能保留为细晶粒。考虑到从再加热到终轧通常温度下降 300 – 400°C，为进行 RCR 而设计的钢，首先必须具有尽可能低的 T_{95} ，这样，再加热温度和最低终轧温度 T_{95} 之间的加工窗口就愈大，而能轧制 15 – 20 道次。其次，钢中应有能有效地阻碍晶粒粗化的质点或溶质元素。由于反复形变再结晶而使晶粒细化，就能达到提高 S_V 的目的。

CCR 是在低于 T_S 的温度变形。在这种场合， T_S 时的厚度为最终厚度的三或四倍。通过低于 T_S 的温度反复变形，在以后所有道次的道次间时间内，奥氏体晶粒保留为“薄饼形的”未再结晶状态，其中还不少穿晶的孪晶和形变带，这就使 S_V 大大增加。 T_S 温度愈高，可进行的加工道次就愈多，这种工艺对提高 S_V 就愈有效。因此，为 CCR 工艺而设计的钢应具有高的再结晶停止温度。

3. TMP 的物理冶金，驱动力和延缓力

1) 晶粒粗化

(1) 晶粒粗化驱动力

晶粒粗化发生在热变形了的多晶金属和合金中。因为需要达到平衡状态，迫使晶界向各个晶粒的曲率中心移动以减少弯曲，其结果使得较小的晶粒消失而较大的晶粒长大[4]。每单位晶界面积的拖拽力为

$$F = \Delta G / V_M \quad (1)$$

此处 ΔG 是由于晶界迁移而引起的自由能降低， V_M 是材料的单位体积。对于晶粒粗化， ΔG 由晶界弯曲而产生，而在细晶粒奥氏体的情况下，引起的驱动力约为 100 KN/m^2 [5]。能量平衡证明只有尺寸大于平均晶粒 $4/3$ 的那些晶粒能够长大，因此，希望晶粒尺寸分布均匀才不会出现粗化。

(2) 质点的钉扎作用

当一段晶界与一个质点相交时，一部分晶界消失，要将晶界从质点拽开，就需要重新创造界面，因而要施加一定的力。Gladman 考虑了细晶粒的缩小，粗晶粒的长大以及将晶界从质点拽开的能量平衡，导出了以下公式[6,7]

$$r_c = 6R_0f[\pi(3/2 - 2/Z)]^{-1} \quad (2)$$

此处 r_c ：抑制晶粒粗化所需的临界或最大晶粒尺寸

R_0 ：平均大小的晶粒半径

f ：质点的体积分数

Z ：长大到平均晶粒的半径之比 R/R_0

最适于限制晶粒粗化的质点应具有最小尺寸和最大体积分数，即要求质点在奥氏体中溶解度低而本身粗化缓慢。体积分数取决于整体成分，适宜的溶解度积以及质点尺寸将受控于质点粗化速率。由 Lifschitz-Wagner 早期导出的粗化速率为

$$r^3 - r_0^3 = 8V^2\gamma CD_t[9KT]^{-1} \quad (3)$$

此处 γ ：在时间 t 平均质点尺寸

r_0 ：起始平均质点尺寸

V ：沉淀物的原子体积

γ ：质点—基体之间的表面能

C ：质点界面上金属原子在固溶体中的浓度

D ：金属原子在基体中的扩散系数

t ：粗化时间

K ：波茨曼常数

T ：绝对温度

等式 3 表明当 γ , C 和 D 尽可能低时，质点的粗化速率就会降低[8,9]。界面愈是共格， γ 就愈低。 C 的大小决定于质点的成分、性质及溶解度积。使 C 低的两个必要条件是质点在奥氏体中低的溶解度积和较高的间隙原子含量。这说明具有低溶解度积的系统将不仅有较大的质点体积分数而且会有较低的粗化速率[6,

(3) 溶质原子拖拽作用

当溶质原子附着于晶界时，由一定驱动力产生的晶界迁移速率将受到其阻碍作用。通过再结晶试验得出的晶粒粗化驱动力相当高，实际上应是极低的。

按照 Cahn 推算，晶粒长大或粗化速率 G 为：

$$G^2 = (2\sigma V_M n / t) / (\lambda + \alpha C) \quad (4)$$

式中： σ : 每单位体积的比晶界能

V_M : 奥氏体的克分子体积

t : 粗化时间

λ : “纯”奥氏体晶界可动性的倒数

α : 单位浓度溶质时晶界可动性的倒数

C: 整体溶质浓度

溶质的选择，影响 σ ，n，v 和 α 之值，随着溶质含量增加，晶粒粗化速率下降[11]。

2) 再结晶

(1) 再结晶的驱动力

静再结晶的驱动力 $F_{R \times N}$ 可视为是在形变的或回复的基体与再结晶基体之间的位错密度差。

$$F_{R \times N} = \mu b^2 \Delta \rho / 2 \quad (5)$$

此处 μ : 切变模量

b: 柏氏矢量

$\Delta \rho$: 位错密度的改变

从各个热轧道次激发的奥氏体再结晶驱动力约为 20 MN/m^2 [12] [13][14]。比晶粒粗化驱动力约大 200 倍。

(2) 阻止再结晶的钉扎力

当再结晶了的奥氏体在较低温度形变时，因为这时奥氏体中的各种沉淀是过饱和的，在达到一定温度时，形变或回复了的奥氏体中形成应变诱导沉淀，从而阻止了再结晶形核，否则再结晶会在道次之间发生[12][13][14][17]。再结晶形核开始发生的温度

为 T_{95} ，而完全受到抑制时的温度为 T_5 。最均匀的奥氏体显微组织是在低于 T_5 的温度轧制形成的。为了延缓再结晶，由应变诱导沉淀所产生的钉扎力必须大于引起再结晶的驱动力， 20MN/m^2 。最近的研究工作证明，用 Hansen 及其他人对每单位面积质点数目 N_s 所提出的亚晶粒边界模型来预测钉扎力可能最符合实际情况[12-15]，测出的钉扎力为：

$$F_{PIN}^S = 3\sigma f_v J [2\pi r^2]^{-1}$$

此处 σ ： 奥氏体晶界能

f_v ： 质点的体积分数。

J ： 亚晶尺寸

r ： 质点的半径

由上式可看出当 f_v 大， r 小时，所引起的钉扎力将很大。研究证明质点多半较集中地分布在形变或回复了的奥氏体晶界和亚晶界上，因此，在该处会有着较高的钉扎力。

应变诱导沉淀应在恰好高于轧制道次实际进行的温度范围开始。如果沉淀温度过高，就不能在较低的温度轧制时产生足够限制静态再结晶的钉扎力。如果沉淀开始的温度过低， T_5 就太接近终轧温度而不容许轧制足够的道次。

4. 合金设计

根据上述理论，可以了解现有微合金钢的行为，并有意识地控制加入 MAE，使钢适合于一定的 TMP 工艺，以便发展新的性能更好的钢种。

通过溶解度公式，可以最好地了解各种微合金碳化物、碳、氮化物及氮化物在奥氏体中的沉淀情况(图 4)[16]

每一个温度微合金元素的过饱和度是用标准溶解度积计算的。比较再加热期间在每一温度固溶体中的量(M_T)就可测出过饱和度。当过饱和度达到了临界值，同时金属元素有足够的可动性时，沉淀就会发生。图 4 表明：在奥氏体中 TiN 溶解度最低，

NbC 次之, VN 又次之, 而 VC 最高。

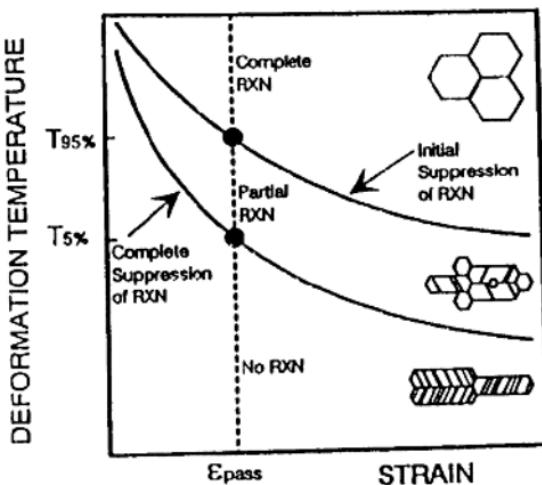


Figure 3: Schematic illustration of austenite microstructures resulting from various deformation conditions.

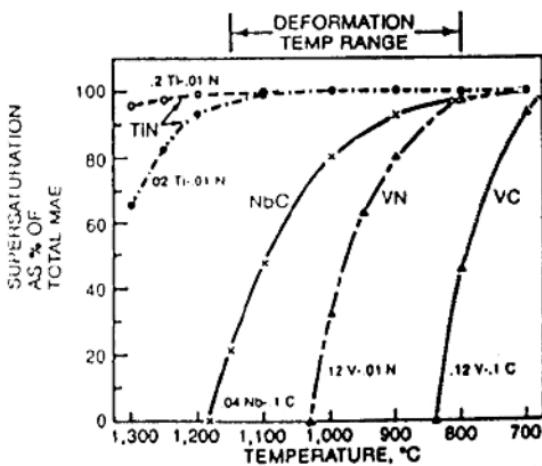


Figure 4: Precipitation potential of various microalloying systems [66].

1) 再加热行为

对各种微合金钢，再加热时奥氏体的晶粒粗化行为如图 5 [18]。曲线上的阴影区表示每种钢的晶粒粗化温度 T_{GC} 。低于 T_{GC} 的温度，由质点所施加的钉扎力足以阻止晶粒粗化；在高于 T_{GC} 的温度，质点的尺寸超过了(2)式中的 r_c 晶粒粗化开始发生。从图 5 也说明了 TiN 对控制焊接热影响区晶粒粗化最为有效 [19]。

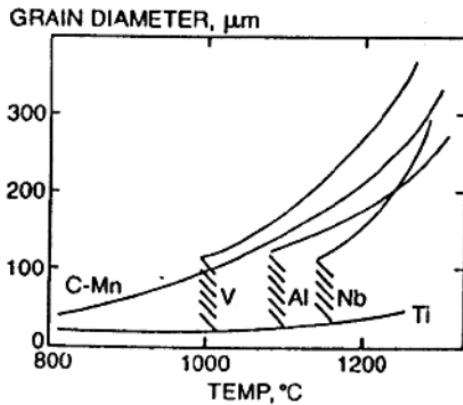


Figure 5: Austenite grain-growth characteristics in steels contain various microalloy additions [68].

最近发表的 Nb 微合金钢在再加热时行为的研究结果指出 [20]：对一定的微合金钢的再加热温度的选择，既决定着奥氏体的起始晶粒尺寸，也决定奥氏体的起始微合金元素溶质含量，它们对控制钢在以后热轧时的反应非常重要。

2) 传统控制轧制的合金设计

在 CCR 钢中加入 MAE 最重要的目的就是提高再结晶停止温度 T_s (图 6)。从图 6 和图 4 可看出，TiN 沉淀的温度对于有效地形成能在理想的温度范围内延缓静态再结晶的应变诱导沉淀是太高了，而 VN 和 VC 沉淀的温度则嫌过低。NbC 是最理想的沉淀。

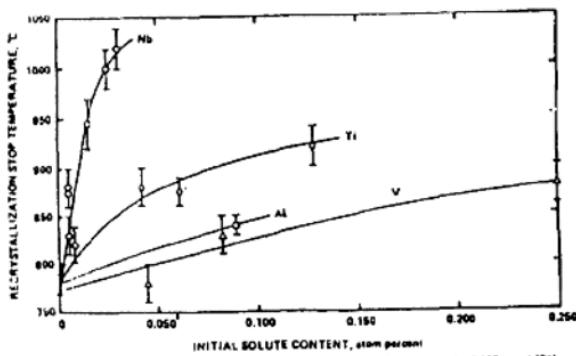


Figure 6. Increase in recrystallization-stop temperature with solutes in a 0.07C, 1.0Mn, 0.25Si steel [21].

加入 MAE 对提出 T_s 的作用机制虽有溶质拖拽和质点钉扎的一些理论，但目前被普遍接受了的是：应变诱导沉淀抑制了在