

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2015.02.016

Mg 和 Zr 对 FH40 级船板钢连续冷却转变曲线的影响

李小兵¹, 闵 义¹, 王 博², 姜茂发¹

(1. 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819;

2. 山钢集团莱芜钢铁集团有限公司, 山东 莱芜 271104)

摘 要:以 FH40 高强度级别船板钢为研究对象, 利用真空感应炉冶炼了不同 Mg、Zr 成分的实验钢, 采用 Gleeble-3800 热模拟试验机测定了实验钢连续冷却转变曲线(CCT)。采用金相显微镜系统研究了实验钢连续冷却条件下的组织演变规律, 并探讨了 Mg、Zr 单独和复合添加对实验钢 CCT 曲线中铁素体和贝氏体相区的作用规律。结果表明, Mg、Zr 及 Mg-Zr 添加均能影响过冷奥氏体和珠光体开始转变温度; Mg 和 Mg-Zr 添加抑制了铁素体转变, 促进了贝氏体转变, 在 5~30 °C/s 冷却速度范围内均获得以贝氏体为主的组织; Zr 添加扩大了铁素体区, 减小了贝氏体区, 冷却速度提高至 20 °C/s 以上可得到以贝氏体为主的组织。研究结果对进一步明确 Mg、Zr 对低碳微合金钢组织特征的作用规律, 指导 Mg、Zr 及 Mg-Zr 处理在工业上的应用具有重要意义。

关键词:船板钢; 连续冷却转变; Mg; Zr; 贝氏体

中图分类号: TG111.5

文献标志码: A

文章编号: 1000-582X(2015)02-0105-07

Effect of Mg and Zr addition on the continuous cooling transformation of the FH40 ship-building steel

LI Xiaobing¹, MIN Yi¹, WANG Bo², JIANG Maofa¹

(1. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral, Ministry of Education, Shenyang, Liaoning 110819, P.R.China; 2. Laiwu Iron and Steel Group Co., Ltd., Laiwu, Shandong 271104, P. R. China)

Abstract: The FH40 ship plates containing different Mg, Zr contents are refined with vacuum induction furnace, and the relationship between magnesium and zirconium addition and the decomposition of austenite during continuous cooling rate from 0.1 °C/s to 30 °C/s is systematically investigated by a Gleeble-3800 thermal simulator. Continuous cooled microstructure is observed by means of optical microscope. Dilatometric experiments and metallographic observations show that, Mg, Zr and Mg-Zr addition can affect the starting temperatures of the γ - α phase transformation and the pearlite transformation. Mg and Mg-Zr addition suppresses the proeutectoid ferrite transformation and promotes the bainite transformation. The matrix can be dominated as bainite at cooling rate from 5 °C/s to 30 °C/s for the Mg-containing steels. It is obviously shown that the addition of zirconium has a significant effect in promoting the nucleation of ferrites. However, the bainite transformation is not well developed, but an evident suppression of the transformation is emerged for the single Zr addition steel. The above studies can provide theoretical foundations for the application of magnesium and zirconium in steel.

收稿日期: 2015-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51374059, 51374060); 辽宁省科技攻关项目(2012221013)。

Supported by the National Nature Science Foundation of China(51374059, 51374060) and Programs of Liaoning province for Science and Technology Development(2012221013).

作者简介: 李小兵(1988-), 男, 东北大学博士研究生, 主要从事氧化物冶金技术研究;

闵义(联系人), 男, 东北大学副教授, (E-mail)miny@smm.neu.edu.cn.

Key words: ship-building steel; continuous cooling transformation; magnesium; zirconium; bainite

FH40 是一种高强度、高韧性船板钢,实现强度和韧性的良好匹配是其生产的难点,该钢种常用于制作船体及采油平台用钢等关键部位,不仅目前使用范围广,质量要求高,而且是对大线能量焊接需求最为迫切的钢种^[1]。近年来,为了改善高强度级别船板钢大线能量焊接性能,国内外许多冶金材料学者尝试采用氧化物冶金技术来改善该类钢焊接热影响区(HAZ)的组织与性能^[2-5]。其关键技术就是向钢中引入一些与氧亲和力极强的合金元素,形成大量细小、稳定夹杂物粒子,增加钢相变过程中的异质形核核心,细化钢的组织。

金属 Mg 和 Zr 均是极强的脱氧元素,随着氧化物冶金技术研究不断深入,已有研究者开始关注二者在高强度低合金钢中的作用行为^[6-11]。关于 Mg、Zr 单独或同时添加对低碳微合金钢不同冷却条件下连续冷却转变行为的研究仍较少。文中以 FH40 高强度高韧性船板钢为研究对象,在实验钢制备的基础上,系统研究了 Mg 和 Zr 合金元素对钢连续冷却转变曲线和显微组织特征的影响。研究旨在对比单独加入 Mg、Zr 和 Mg-Zr 同时添加对实验钢连续冷却转变曲线的作用规律,为 Mg/Zr 处理工艺在钢铁冶金领域的应用奠定实验室研究基础。

1 试验材料与方法

实验材料采用 30 kg 真空感应炉冶炼,化学成分如表 1 所示,其中 S1 为基准钢, S2 为 Mg 处理钢, S3 为 Zr 处理钢, S4 为 Mg/Zr 复合处理钢。研究中采用 $\phi 8 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ 的圆柱试样,使用 Gleeble3800 热模拟试验机,系统表征 $0.1 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 冷速范围内实验钢连续冷却转变行为,具体过程为:将实验钢试样以 $10 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的速度加热到 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 5 min 后以 $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷却速度冷却到 $900 \text{ }^\circ\text{C}$,保温 20 s 后进行变形量 0.4 单道次变形,变形速率为 1 s^{-1} ,然后分别以 $0.1, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 30 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 的冷却速度冷却到室温,记录冷却过程中的热膨胀曲线,进行动态 CCT 曲线测定,具体工艺如图 1 所示。将连续冷却后的试样沿轴向剖开观察显微组织,根据相变后的显微组织和热膨胀曲线绘制连续冷却转变曲线。

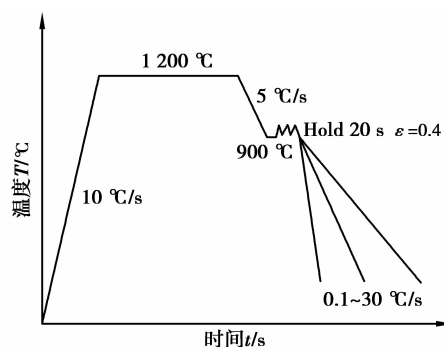


图 1 连续冷却转变加热工艺示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the hot deformation tests

表 1 冶炼后试验钢成分(质量分数/%)

Table 1 Chemical composition of the test steels (mass fraction/%)

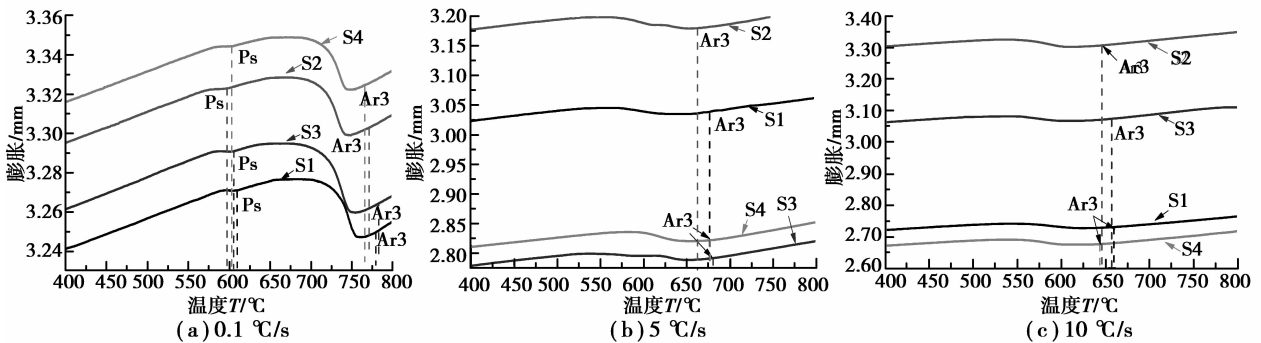
钢	C	Si	Mn	P	S	Ni	Al	Nb	Ti	N	O	Mg	Zr	Fe
S1	0.05	0.23	1.53	0.009	0.003	0.29	0.03	0.04	0.014	0.008	0.004	—	—	Bal.
S2	0.05	0.20	1.55	0.008	0.005	0.31	0.03	0.04	0.013	0.007	0.004	0.072	—	Bal.
S3	0.05	0.20	1.53	0.008	0.004	0.28	0.03	0.04	0.013	0.007	0.004	—	0.03	Bal.
S4	0.05	0.22	1.55	0.008	0.006	0.31	0.03	0.04	0.012	0.007	0.003	0.072	0.03	Bal.

2 实验结果与讨论

2.1 热膨胀曲线

图 2 是热模拟实验中获得典型热膨胀曲线对比情况。由图 2 可知,冷速为 $0.1 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 时,4 组实验钢热膨胀曲线均有明显的两个相变过程发生,结合后文显微组织特征分析可知,两个相变过程分别对应铁素体相变和珠光体相变。由于冷速较低,相变的过冷度较小,碳原子扩散速率大,需要通过碳扩散来增加相变的热力学驱动力,因此,在铁素体形核过程中将会向周围排碳,导致为未转变奥氏体局部富碳,最终转变为珠光体相,但是由于实验钢中碳含量仅为 0.05% (质量百分数),因此,大部分相变仍是铁素体转变。随着冷却速度的增加,碳原子扩散能力减弱,热膨胀曲线中只存在一个相变过程。对比可知,低冷速下, Mg、Zr 单独和复合处理均在一定程度上降低了实验钢珠光体开始转变温度。不同冷速下, Mg 单独和 Mg-Zr 复合处理能略微

降低过冷奥氏体开始转变温度,而单独 Zr 处理并未有降低趋势,反而有增加趋势。钢相转变理论表明^[12],碳化物形成元素溶于奥氏体中会使钢过冷奥氏体等温转变曲线(TTT)右移,使相转变孕育期变长,降低过冷奥氏体转变温度,增加奥氏体稳定性。然而,由于 Zr 是极强的碳化物形成元素,当其含量较多时,能在钢中形成稳定的碳化物,在一般温度下不容易溶于奥氏体中而以碳化物形式存在,这样反而降低过冷奥氏体的稳定性,使 TTT 曲线左移,最终表现为对过冷奥氏体转变温度降低趋势不明显,反而有略微增加的趋势。



注: Ar₃, Ps 分别为过冷奥氏体和珠光体开始转变温度

图 2 实验钢热膨胀曲线

Fig.2 Temperature-dilatation curves obtained at various cooling rates

2.2 CCT 曲线

图 3 是不同 Mg、Zr 成分实验钢 CCT 转变曲线。可见,冷速在 0.1~30 °C/s 时,实验钢 CCT 曲线含 3 个区域,先共析铁素体区(F)、共析产物珠光体区(P)、中温转变贝氏体区(B)。由图 3(a)可知,未添加 Mg/Zr 钢在低冷却速度范围(低于 1 °C/s),由上文热膨胀曲线分析可知,主要存在珠光体和先共析铁素体两个相变过程,冷却速度在 1 °C/s 以上时,开始存在贝氏体转变,当冷却速度增至 20 °C/s 后,转变产物才以贝氏体为主。

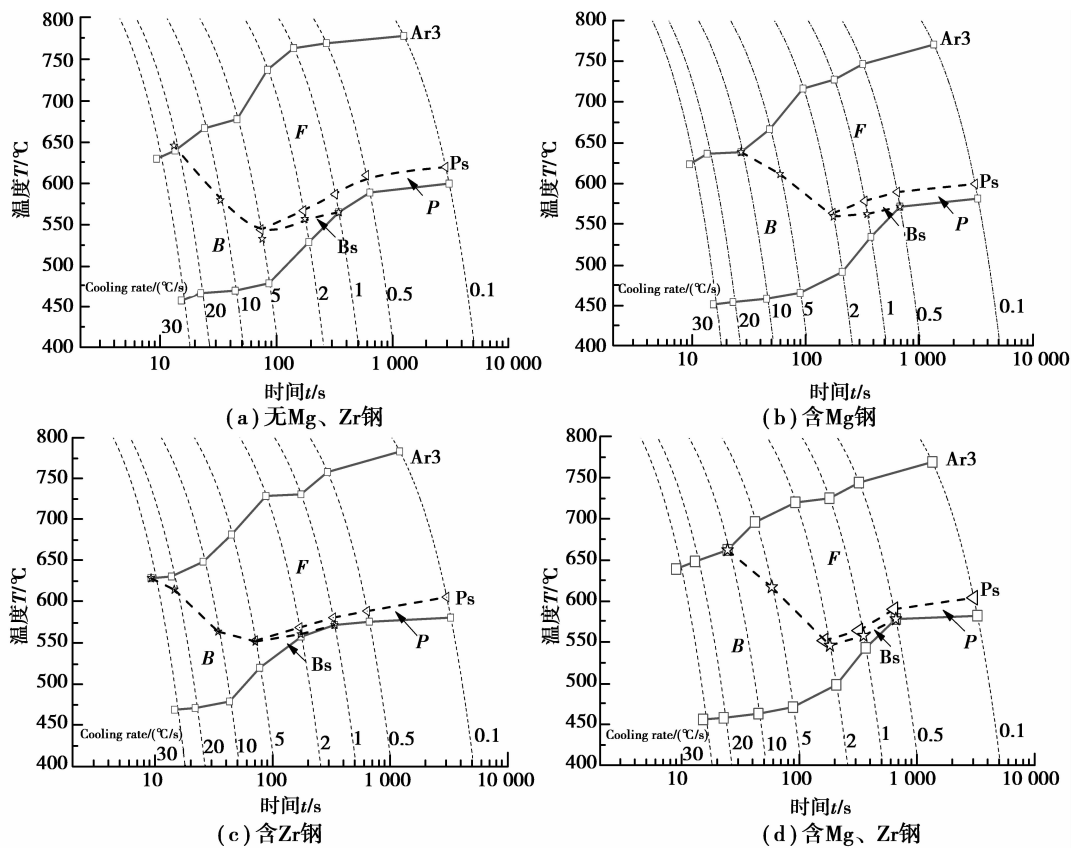


图 3 实验钢连续冷却转变曲线

Fig.3 Continuous cooling transformation diagrams for steels.

由图 3(b)可知, Mg 的添加使铁素体相区右移, 且对应区域面积有缩小趋势, 表明 Mg 添加在一定程度上抑制了先共析铁素体的析出。此外, 含 Mg 实验钢 CCT 曲线中贝氏体转变提前, 即在 0.5 °C/s 冷却速度时就出现少许贝氏体, 在冷却速度低至 5 °C/s 和高至 30 °C/s 时都可得到接近全贝氏体的转变组织, 贝氏体区域有明显的扩大趋势。上述实验结果表明, Mg 添加可促进贝氏体转变, 能在 5~30 °C/s 冷却速度范围内均获得以贝氏体为主的组织。

由图 3(c)可知, Zr 的添加也使实验钢 CCT 曲线先共析铁素体区和贝氏体区均发生了明显变化。与 Mg 作用不同的是, 含 Zr 实验钢 CCT 曲线中铁素体转变区较基准钢有扩大趋势。对于贝氏体转变区, Zr 添加后并未得到扩大, 对应的贝氏体区域面积反而有减小的趋势。由此表明, Zr 添加对贝氏体相转变区促进作用并不明显。因此, 为了得到以贝氏体为主的转变组织, 可将 Zr 处理工艺钢连续冷却速度提高至 20 °C/s 以上。如上所述, 不同冷速下 Zr 的添加对过冷奥氏体开始转变温度并未有降低, 反而有略微增加的趋势, 由此表明, Zr 的添加倾向于使 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的温度增加, 从而更利于铁素体的形核长大。

Mg/Zr 同时添加后, 实验钢 CCT 曲线中先共析铁素体区域右移趋势显著, 中温贝氏体转变区也得到了显著区域扩大, 这与单一 Mg 添加的作用类似。可见, 尽管单独 Zr 添加后实验钢 CCT 曲线中贝氏体区域面积有减少趋势, 但添加 Mg 后, 也可获得较大区间的贝氏体转变区, 这为 Mg-Zr 复合处理工艺的应用奠定良好的基础。

2.3 显微组织特征

图 4 为实验钢在不同冷速条件下对应的显微组织演变特征。可见, 上述实验钢普遍存在如下特征: 1) 在较低冷速下, 由于碳原子扩散能力较强, 相转变温度较高, 转变产物以多边形铁素体和珠光体为主; 2) 在略低于多边形铁素体形成速率下, 由于相转变点温度的降低, 产生了一种形状接近于多边形, 内部也无甚细节, 但边界极不规整的转变产物, 即准多边形铁素体; 3) 在较高冷速下, 由于实验钢过冷度增大, 碳原子扩散能力显著降低, 先共析铁素体形核受到抑制, 转变产物以粒状贝氏体和板条贝氏体为主。

未经 Mg、Zr 处理实验钢, 在 0.1 °C/s 冷速条件下, 试样组织为典型的多边形铁素体和珠光体的混合相。由于冷速较低, 珠光体产物存在明显的带状分布现象。随着冷却速度的增加, 带状分布特征逐渐消失。在 5 °C/s 冷速范围时, 因冷速较高, 除了多边形铁素体外, 还出现了少量准多边形铁素体和贝氏体。随着冷速增加至 20 °C/s, 准多边形铁素体形核受到抑制, 转变产物中出现板条贝氏体和粒状贝氏体。

比较不同 Mg、Zr 成分实验钢连续冷却条件下的过冷奥氏体转变产物, 可发现随着 Mg、Zr 及 Mg-Zr 的添加, 同一冷速下不同成分钢的连续冷却组织表现出不同的差别。

对于 Mg 处理实验钢, 即使在 0.1 °C/s 冷速条件下, 珠光体分布十分零散, 并不存在带状分布现象。由 Mg 对实验钢 CCT 曲线影响规律可知, Mg 具有促进贝氏体相变的作用, 表明 Mg 添加利于铁素体中碳原子的扩散, 从铁液中元素间相互作用系数看, Mg 对碳的相互作用系数为正数(0.07^[13]), 这进一步证明钢中添加适量 Mg 会在一定程度上增加碳的活度系数(f_c), 提高碳原子的反应能力, 使钢在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变前沿碳元素分布更加均匀, 促进共析反应产生的珠光体的弥散化。当冷速提高至 5 °C/s 时, 添加 Mg 的实验钢组织中除了少许准多边形铁素体外, 存在大量针状铁素体, 针状铁素体宽度约为 2 μm 左右, 长宽比约为 6:1, 由于冷速相对较低时, 原子扩散较为充分, 因此, 形成的针状铁素体条尺寸较大。

针状铁素体虽然名为铁素体, 在基本性质上实际上更接近于贝氏体, Mizoguchi 等^[3]指出低合金钢焊接热影响区中的针状铁素体是铁素体在奥氏体向铁素体转变过程中优先依附于某些特殊夹杂物表面形核长大的, 如果没有夹杂物的出现, 钢中是不可能形成针状铁素体的。Badu 等^[14]也提出, 针状铁素体是形核于晶内夹杂物上的贝氏体。由于夹杂物诱导针状铁素体形核受限于热处理条件(特定热循环, 如焊接冷却过程中)、夹杂物特征(成分、数量和粒径等), 因此, 针状铁素体形核唯一受限于夹杂物的观点目前并未被普遍接受。Kim 等^[15]在夹杂物含量较少的管线钢中仍然发现了针状铁素体的存在, 他们认为针状铁素体除了依附于夹杂物形核外, 奥氏体晶粒内存在的位错等缺陷也会成为诱导针状铁素体形核的一个重要因素。尽管如此, 可以确定的是, 针状铁素体应形成于 B_s 点附近的温度范围。Sarma 等^[16]认为针状铁素体通常是在 440~650 °C 范围内形成。与典型的上贝氏体不同的是, 针状铁素体相互交错、呈连锁状, 铁素体条间的方位差较大, 它能有效抑制解理裂纹的快速蔓延, 对组织细化和组织强韧化有突出的贡献。

由于 Mg 是强脱氧元素, 脱氧能力甚至强于 Al, 因此, 钢中加入 Mg 元素大多数应该是以氧化物夹杂物形式存在, 笔者前期研究表明^[17], Mg 处理钢中 Al_2O_3 已成功变质成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂, 夹杂物粒径细化明显, 普遍在 1 μm 左右。Wen 等^[11]对 1 185 K(奥氏体转变为铁素体开始温度)时 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物与 $\alpha\text{-Fe}$ 间的晶格错配度进行了计算, 表明 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 与铁素体间的错配度仅为 0.6%, 因此, 从错配度最低机制看, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 具有诱导晶内铁素体形核的潜力。对比 S1 钢发现, 在该冷速条件下, S1 钢依然存在

大量多边形铁素体,并未发现针状铁素体存在,由此可见,Mg处理钢中形成的针状铁素体与钢中大量存在的含Mg夹杂物有密切关系。

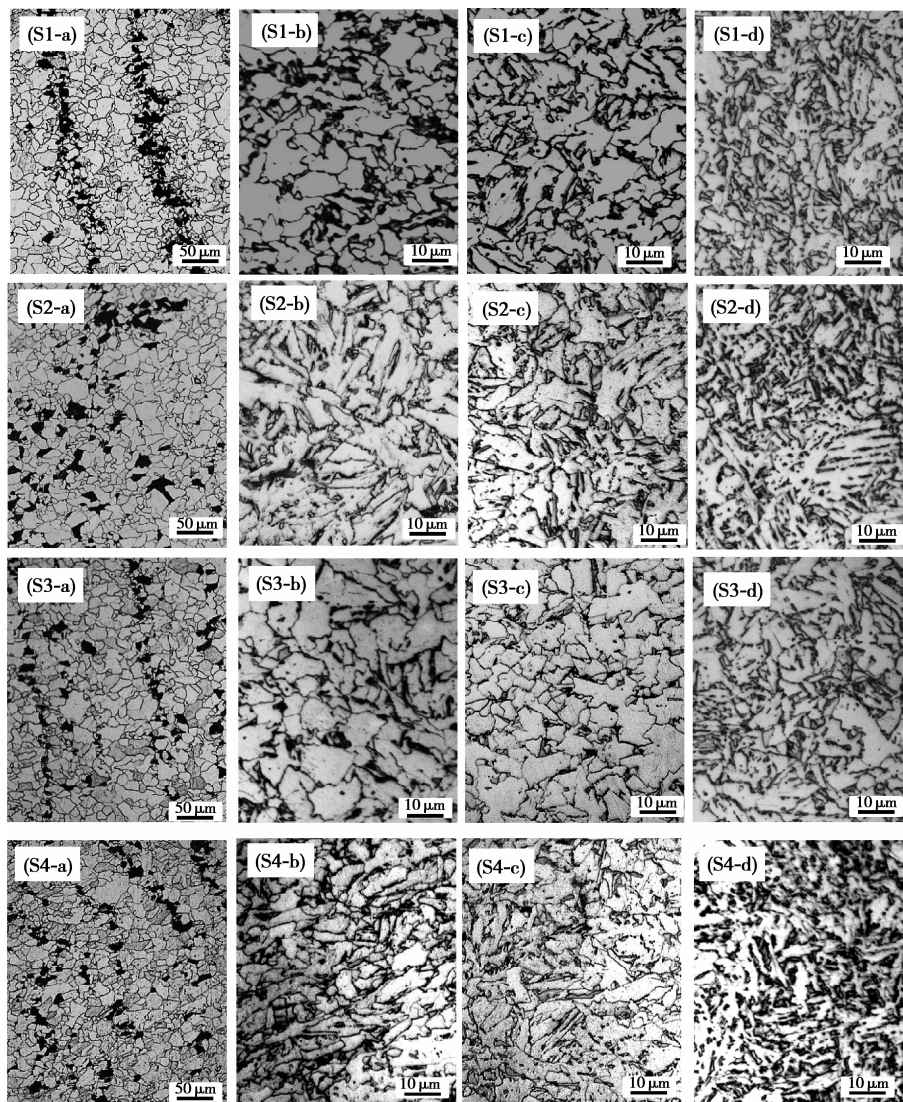


图4 实验钢在不同冷速下的组织,(S1-a)0.1℃/s;(S1-b)5℃/s;(S1-c)10℃/s;(S1-d)20℃/s

Fig.4 Typical optical microstructures for different cooling rate in samples.

(S1-a) 0.1℃/s; (S1-b) 5℃/s; (S1-c) 10℃/s; (S1-b) 20℃/s.

Zr处理实验钢,在0.1℃/s低冷速范围内,与基准钢类似,珠光体带状分布现象并未消除,且珠光体带状条数有增加的趋势,但珠光体带状有细化。从铁液中元素间相互作用系数看,Zr对C相互作用系数为负数(-0.07^[12]),它的引入却会在一定程度上降低碳的活度系数(f_c),不利于钢在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变前沿碳等正偏析元素的均匀分布,这成为含Zr实验钢在低冷速条件下带状组织并未消失的重要原因。对比可知,Zr添加的实验钢典型特点是即使在20℃/s较高冷速条件下,组织产物中仍存在一定数量的准多边形铁素体,这与上文分析结果保持一致。

Mg-Zr复合处理钢,在0.1℃/s冷速时,珠光体带状分布并未消失,且带状条数较基准钢多,表明Mg、Zr同时添加并未能消除珠光体带状分布现象,这可能是由于Zr的添加影响了Mg对钢中碳扩散的促进作用。随着冷速的增加,钢中珠光体量减少,贝氏体量增加。在高于5℃/s冷速条件下,得到接近全贝氏体的转变组织。

3 结论

1)Mg添加能降低相开始转变及珠光体转变温度,具有稳定过冷奥氏体的作用;同时,具有抑制先共析铁素体析出。促进贝氏体转变的作用,在5~30℃/s冷却速度范围内均获得以贝氏体为主的组织。

2)Zr具有推迟珠光体转变的作用,不同冷速下Zr的添加对过冷奥氏体开始转变温度并未有降低,反而

有略微增加的趋势。Zr 添加扩大了铁素体区,减小了贝氏体区,冷却速度提高至 20 °C/s 以上可得到以贝氏体为主的组织。

3) Mg、Zr 同时添加能降低相开始转变和珠光体转变温度,使铁素体区右移缩小,贝氏体区扩大,可见,尽管单独 Zr 添加后实验钢 CCT 曲线中贝氏体区域面积有减少趋势,但添加 Mg 后,也可获得较大区间的贝氏体转变区,这为 Mg-Zr 复合处理工艺的应用奠定良好的基础。

参考文献:

- [1] 任继银,李永强,李生根,等. FH40 高强度船板钢晶粒长大倾向性研究[J]. 莱钢科技, 2012(1): 48-50.
Ren Jiying, Li Yongqiang, Li Shenggen, et al. Research on the grain growth tendency of FH40 high-strength ship plate steel [J]. Laigang Science & Technology, 2012(1): 48-50.
- [2] Barbaro F J, Krauklis P, Easterling K E. Formation of acicular ferrite at oxide particles in steels[J]. Materials Science and Technology, 1989, 5(11): 1057-1068.
- [3] Mizoguchi S, Takamura J. Control of oxides as inoculants metallurgy of oxides in Steel[A]. Process Sixth International Iron and Steel Congress [C]. Nagoya: ISIJ, 1990: 2331-2342.
- [4] Tomita Y, Saito N, Tsuzuki T, et al. Improvement in HAZ toughness of steel by TiN-MnS addition [J]. ISIJ International, 1994, 34(10): 829-835.
- [5] Kojima A, Kiyose A, Uemori R, et al. Super high HAZ toughness technology with fine microstructure imparted by fine particles[J]. Nippon Steel Technical Research, 2004(90): 2-6.
- [6] Chai F, Yang C F, Hang S U, et al. Effect of magnesium on inclusion formation in Ti-killed steels and microstructural evolution in welding induced coarse-grained heat affected zone[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2009, 16(1): 69-74.
- [7] Chai F, Yang C F, Su H, et al. Effect of Zr addition to Ti-killed steel on inclusion formation and microstructural evolution in welding induced coarse-grained heat affected zone[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2008, 21(3): 220-226.
- [8] 若生昌光, 澤井隆, 溝口庄三. 低硫鋼での MnS 析出に及ぼす Ti-Zr 酸化物 の影響[J]. 鉄と鋼, 1996, 82(7): 593-598.
WAKOH Masamitsu, SAWAI Takashi, MIZOGUCHI Show. Effect of Ti-Zr oxide particles on MnS precipitation in low S steels[J]. Iron and Steel, 1996, 82(7): 593-598.
- [9] 陈颜堂, 丁庆丰, 陈晓. Zr 对钢中夹杂物的变质作用及对热影响区组织和力学性能的影响[J]. 金属热处理, 2006, 31(1): 76-78.
CHEN Yantang, DING Qingfeng, CHEN Xiao. Effect of Zr addition on inclusion modification and microstructure and mechanical properties of HAZ[J]. Metal heat treatment, 2006, 31(1): 76-78.
- [10] Zhu K, Yang Z. Effect of Mg addition on the ferrite grain boundaries misorientation in HAZ of low carbon steels[J]. Journal of Materials Science Technology, 2011, 27(3): 252-256.
- [11] Wen B, Song B, Pan N, et al. Effect of SiMg alloy on inclusions and microstructures of 16Mn steel[J]. Ironmaking and Steelmaking, 2011, 38(8): 577-683.
- [12] 崔忠圻, 谭耀春. 金属学与热处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 243.
- [13] 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册[M]. 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2010: 758-759.
- [14] Badu S S, Bhadeshia H. Mechanism of the transition from bainite to acicular ferrite[J]. Materials Transactions, JIM, 1991, 32(8): 679-688.
- [15] Kim Y M, Lee H, Kim N J. Transformation behavior and microstructural characteristics of acicular ferrite in linepipe steels[J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 478(1): 361-370.
- [16] Sarma D S, Karasev A V, Jönsson P G. On the role of non-metallic inclusions in the nucleation of acicular ferrite in steels[J]. ISIJ international, 2009, 49(7): 1063-1074.
- [17] 李小兵, 王德永, 刘承军, 等. Mg-Zr 处理对 FH40 级船板钢铸态夹杂物特征影响[J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2014, 35(4): 529-533.
LI Xiaobing, WANG Deyong, LIU Chengjun, et al. Effect of Mg-Zr combined treatment on characteristics of inclusions in FH40 ship-building steel ingots[J]. Journal of Northeastern University Natural Science, 2014, 35(4): 529-533.