

Ti-V-Nb微合金钢焊接 热影响区中的沉淀物

王国荣

(广州 华南理工大学)

摘要 本文对5种含Ti-V-Nb的微合金钢埋弧自动焊焊接热影响区中沉淀物溶解、沉淀及晶粒长大进行了考察。焊接线能量为3和6 kJ/mm。Ti钢(0.014%Ti)焊接中TiN粒子变化很少,与焊接热循环中TiN很有限的溶解计算结果相吻合。低Ti-V钢(0.002%Ti, 0.093%V)和低Ti-Nb钢(0.002%Ti, 0.029%Nb)中富V和富Nb粒子分别在母材中溶解,富Ti沉淀物在热循环的加热段形成,而富V粒子和富Nb粒子又在冷却段再沉淀。Ti-V钢(0.014%Ti, 0.080%V)和Ti-V-Nb钢(0.016%Ti, 0.082%V, 0.027%Nb)中沉淀物粒子成分分布在较宽的范围内。焊接时富Ti立方体状沉淀物不溶解而富V、富Nb球状粒子溶解了。这两种钢冷却时无明显再沉淀。研究的5种钢的这些不同表现是与母材中沉淀物的溶解及冷却时发生的再沉淀可获得的热力学动力分不开的。

关键词 沉淀物; 高强钢; 焊接热影响区

0 序 言

微合金钢即在普通低合金高强度钢中加入一些微量合金元素,由于这些合金元素能形成沉淀物(氮化物、碳化物、碳氮化物),它们能产生强烈的细化晶粒及沉淀强化的作用。微合金钢焊接后,其热影响区沉淀物的变化自然引起人们的兴趣。已有一些研究者发表了有关这方面的文章^{[1][2][3]},多数是研究焊接热模拟后沉淀物的变化,对于真实的焊接接头尚少研究。本课题以加入Ti、V、Nb合金元素的微合金钢为对象,研究了埋弧自动焊后热影响区中沉淀物的变化。

钢中加入微量Ti、V、Nb等合金元素后能形成混合型的沉淀物: Ti(C, N), V(C, N), Nb(C, N)及(Ti, V)(C, N), (Ti, Nb)(C, N)等。它们在焊接热循环中发生长大、溶解、再沉淀的现象。本文着重讨论5种不同Ti、V、Nb含量的钢在不同热输入下热影响区靠近熔合线部分沉淀物的大小、分布及成分的变化。

1 材料和试验过程

对含不同微量合金元素的5种钢材进行了试验。它们是Ti钢(No.1),低Ti-V钢(No.2)

Ti-V钢(No.3)，低Ti-Nb钢(No.4)，Ti-V-Nb钢(No.5)。它们的化学成分列于表1。试验钢材是在实验室真空熔炼铸成150kg的铸锭，然后加热至1100~1200℃轧成·25mm厚，150mm宽的试板。

表1 钢材的化学成分(%)

Table 1 Compositions of steels used (%)

Steel No.	C	Mn	Si	S	P	Al	N	Ti	V	Nb
1	0.11	1.35	0.26	0.005	0.004	0.055	0.0091	0.014	<0.003	<0.005
2	0.13	1.41	0.29	0.004	0.004	0.053	0.0082	<0.002	0.093	<0.005
3	0.12	1.36	0.28	0.005	0.003	0.049	0.0083	0.014	0.080	<0.005
4	0.13	1.52	0.29	0.004	0.004	0.062	0.0092	<0.002	<0.003	0.029
5	0.11	1.33	0.26	0.005	0.004	0.058	0.010	0.016	0.082	0.027

采用埋弧自动焊平板堆焊。试板尺寸为25mm×150mm×400mm。焊丝为Linde 40, 焊剂为Oerlikon OP121-TT。选用3kJ/mm和6kJ/mm两种焊接线能量。焊接规范列于表2。

表2 焊接规范

Table 2 Welding parameters

Heat input (kJ/mm)	Voltage (V)	Current (A)	Travel speed (mm/s)
3	32	600	6.25
6	36	750	4.17

用一次复型技术将焊接接头中的沉淀物萃取在碳膜上。取膜用电解液为高氯酸16%，酒精64%，丁基溶纤剂9%，蒸馏水11%。切取膜的尺寸为2.5mm×2mm。所取的碳膜长边横跨熔合线，大部分落在热影响区，小部分在焊缝区。短边与熔合线平行。这样做易于在电镜下迅速找到熔合线。用透射电镜(TEM)观察碳膜上距熔合线0.6mm范围的热影响区内的沉淀物并拍摄照片，以测定沉淀物的大小、形貌和分布。并在透射电镜上用X射线能谱分析(EDX)测定沉淀物中Ti、V、Nb的含量。为便于比较还对母材中的沉淀物进行了观测。

粒子尺寸用电镜照片上测量的直径(球状粒子)或边长(立方体粒子)的平均值表示。粒子的分布密度则按照片上粒子的数量，计算出单位面积中粒子的个数。每个试样测3个方向，每个方向拍20多张照片。这样，至少有300个沉淀物粒子被用来决定尺寸分布，而沉淀物成分则每个试样用EDX分析至少测60个粒子以上。

试验用钢晶粒长大的数据用平均晶粒尺寸表示。测量范围为距熔合线0.5mm范围内。在3、4、5、6 kJ/mm热输入下，每个规范至少测50个晶粒。

2 试验结果

2.1 沉淀物的大小与分布

试验用钢的母材中沉淀物粒子的直径D的大小分布如图1a所示。由图可见，钢No.1，No.2，No.3有较小的粒子平均尺寸 \bar{D} 。其中 $\bar{D} < 20\text{nm}$ 的粒子数分别占总数的94%，98%和90%。而钢No.4，No.5中粒子尺寸较大且尺寸分布在较大的范围内。

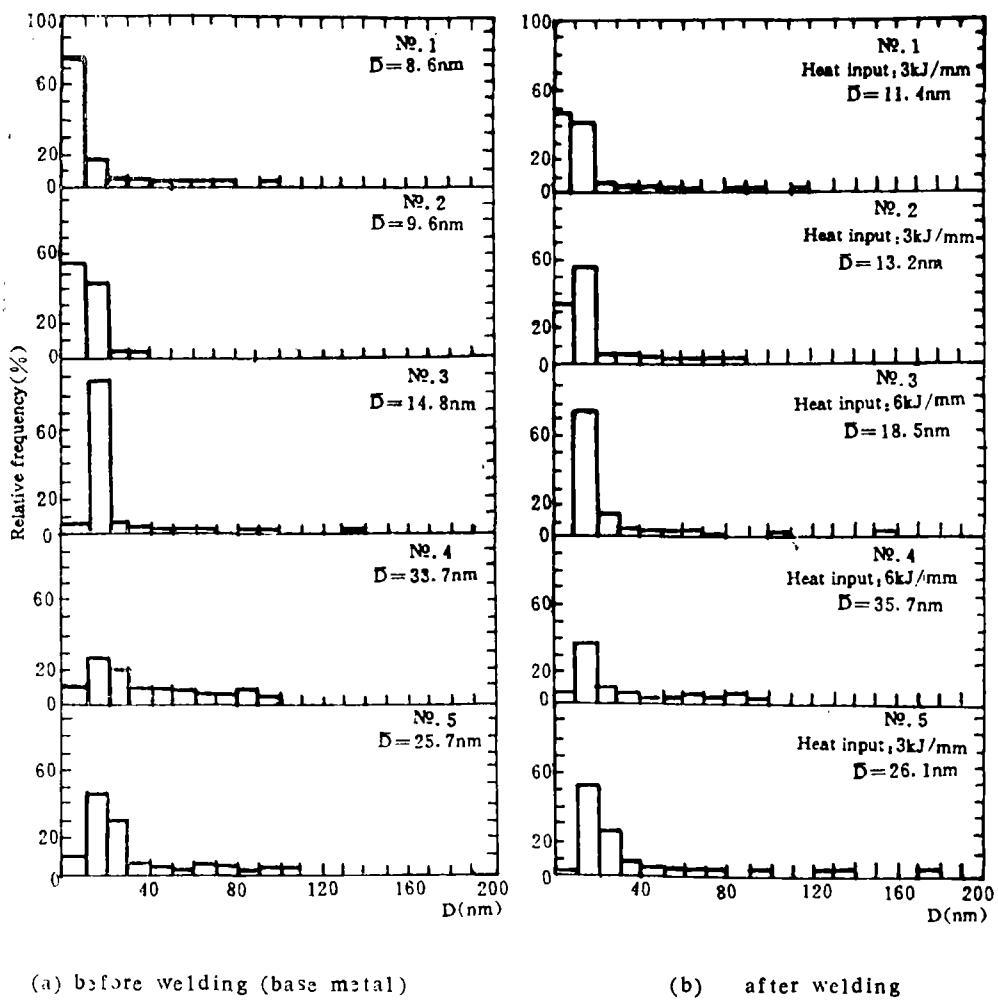


Fig.1 沉淀物的尺寸分布
 (a) before welding (base metal) (b) after welding

Fig.1 Size distribution of precipitates

经过焊接热循环后，粒子尺寸的变化如图 1b 所示。可见焊后粒子平均尺寸有所增加，而且钢 No.4、No.5 中粒子的平均尺寸仍明显大于其它 3 种钢中粒子的平均尺寸。

粒子的密度经过焊接热循环后钢 No.1 变化不大，其它钢则有减少的趋势。特别是钢 No.2 母材中粒子密度 $N_s = 73/\mu\text{m}^2$ ，经 3、6 kJ/mm 热循环后分别减为 11 和 $34/\mu\text{m}^2$ 。钢 No.3 中粒子 N_s 则由 $108/\mu\text{m}^2$ 减为 35 和 $14/\mu\text{m}^2$ 。

3.2 沉淀物的成分与形貌

经不同焊接热循环后，钢 No.1、No.3、No.5，热影响区中富 Ti 沉淀物的成分及形貌与母材相比没有显著变化。钢 No.1 中全部为富 Ti 的立方体粒子，粒子中含 Ti 90% 左右。钢 No.3、No.5 中分别存在 Ti、V 及 Ti、V、Nb 混合型的粒子。钢 No.3 中绝大部分球状粒子富 V，而立方体粒子富 Ti，并且尺寸往往大于球状粒子。其成分焊接前后均为含 Ti 70% 左右。焊后球状粒子减少，6 kJ/mm 热循环后尤为明显，如图 2a 所示。一个值得注意的结果是含 Ti 极低（仅 0.002%）

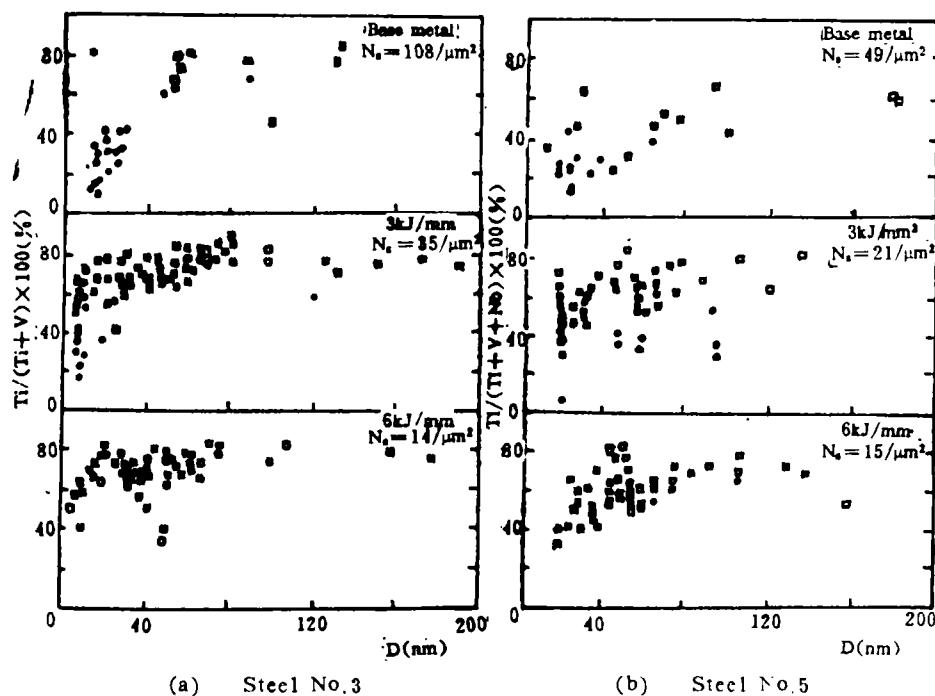


图2 焊后粒子成分、尺寸及形貌的变化

Fig.2 Variation of particle composition, size and shape after welding

□ Cuboidal particle ○ Spheroidal particle

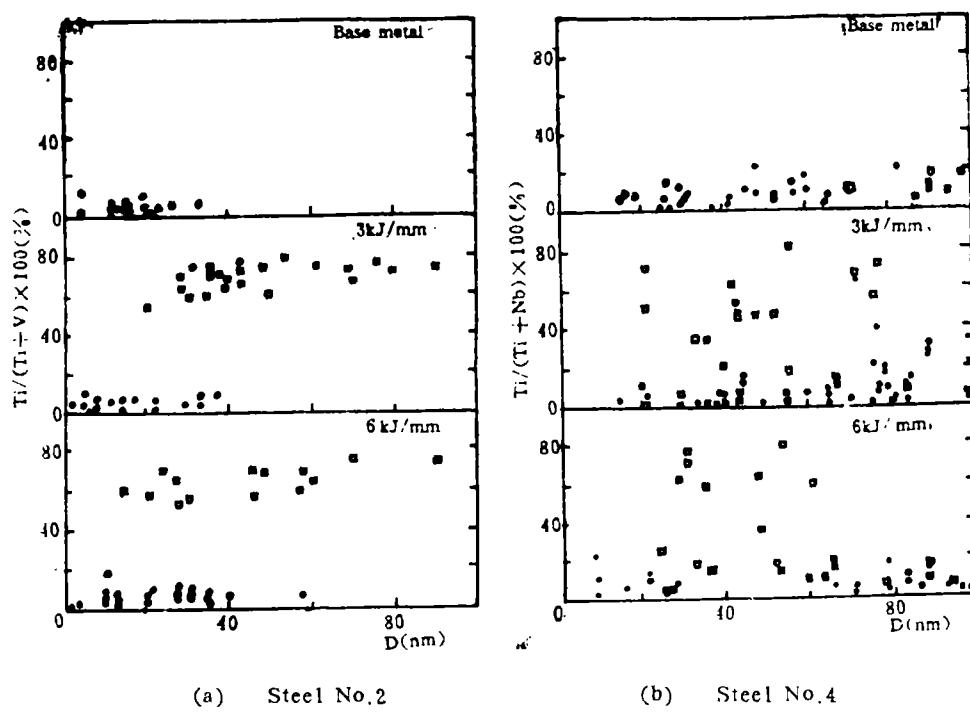


图3 焊后粒子成分、尺寸及形貌的变化

Fig.3 Variation of particle composition, size and shape after welding

□ Cuboidal particle ○ Spheroidal particle

的钢No.2, No.4母材中的粒子分别仅含富V和富Nb的粒子, 焊后均出现了两类不同化学成分的粒子。在钢No.2中既有富V粒子又有富Ti粒子。钢No.4中既有富Nb粒子又有富Ti粒子, 分别如图3a,b所示。这些新出现的富Ti粒子均十分靠近熔合线, 钢No.2、No.4中富Ti粒子分别只出现于距熔合线0.4和0.3mm的范围内。

所研究的5种钢材经不同焊接热循环后焊接热影响区奥氏体晶粒平均尺寸随不同线能量q的变化如图4所示。为比较引用了HT-80钢焊接热循环后平均晶粒尺寸的数据^[4]。

3 讨 论

由于经受焊接热循环, 母材中沉淀物可能发生溶解、再沉淀和长大等过程。粒子能否完全溶解取决于该粒子的平衡溶解温度T_c、在T_c以上温度停留的时间及粒子的尺寸。T_c因沉淀粒子的种类而异。T_c以上停留时间与焊接线能量有关。在等温条件下, Aaron和Kotler^[5]提出了直径为R_s的球形粒子在低合金钢中溶解的时间t为:

$$t \approx \frac{R_s^2 (C_p - C_i)}{2D_v (C_i - C_m)} \quad (1)$$

公式(1)中C_p、C_i、C_m分别为溶质在沉淀物粒子内部、界面及远离粒子基体中的摩尔

浓度。D_v为元素在奥氏体中的体积扩散系数。不同温度下的D_v可按公式 $D_v = D_0 \exp^{-\frac{Q}{RT}}$ 计算。碳、氮、钛、铌、钒的扩散系数D₀及Q值列于表3。由表3可见在奥氏体中C、N的扩

表3 C、N、Ti、Nb、V在奥氏体中的扩散系数
Table 3 Diffusivity of C, N, Ti, Nb and V
in austenite

Solute	D ₀ (mm ² ·s ⁻¹)	Q(kJmol ⁻¹)	Ref.
C	67	157	[7]
N	91	169	[8]
Ti	15	250	[9]
Nb	492	285	[10]
Nb(V)*	5.3×10^4	343	[6]

* D₀ of Nb ≈ D₀ of V [6]

散率要比Ti、Nb、V的快得多。这样沉淀物粒子的溶解率主要取决于扩散得较慢的Ti、Nb、V等溶质。C和N扩散得较快, 可视其在界面上浓度与基体内的浓度没有多大的变化。因此置换溶质(如Ti、Nb、V)在粒子界面上的浓度[M]即C_i可由溶度积公式给出:

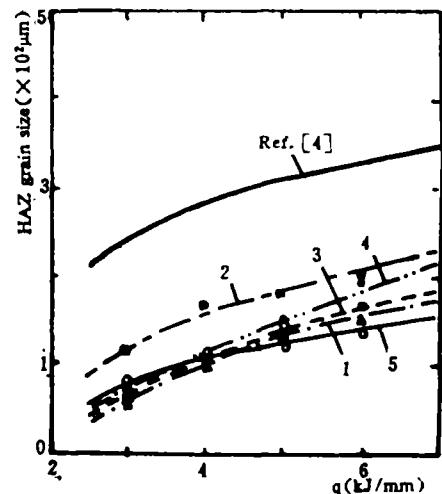


图4 所研究钢热影响区中平均晶粒尺寸与线能量q的关系

Fig. 4 Average grain size in HAZ vs heat input for the steels used

表4 碳化物、氮化物在奥氏体中固溶度积
 $\log[M_i] [X_i] = A - B/T$

Table 4 Solubility products of binary carbides and nitrides in austenite
 $\log[M_i] [X_i] = A - B/T$

Compound	A	B	Ref.
TiC	4.03	8720	(11) (12)
TiN	3.82	15020	(12)
VC	6.72	9500	(13)
VN	3.02	7840	(13)
NbC	3.2	7690	(12) (14)
NbN	3.57	9660	(12) (15)

$$\log[M][X] = A - B/T \quad (2)$$

此处[X]为间隙溶质(如C, N)在基体即母材中的浓度。A、B为常数。碳、氮化合物在奥氏体中固溶度积公式中之A、B值列于表4。对于本试验中的沉淀物(TiC, TiN, VC, VN, NbC, NbN等)按化学当量计算 $C_p = 0.5$ 。在低合金钢中通常 $C_1 \gg C_M$ 。

对于非等温条件, 在焊接热循环任何一点可以溶解的粒子尺寸 R_0 的近似表达式为:

$$R_0^2 \simeq \sum_i \frac{2(D_V)_i [(C_1)_i - (C_M)_i]}{C_p - (C_1)_i} \Delta t_i \quad (3)$$

在公式(3)中, Δt_i 为将焊接热循环分为一系列短的时间间隔。在这时间间隔内假设溶质在界面及远离粒子的基体中的摩尔浓度 $(C_1)_i$ 、 $(C_M)_i$ 及体积扩散系数 $(D_V)_i$ 均为常数。本文计算中使用 $\Delta t_i = 0.1\text{s}$, 对于所选用的两种热输入已有足够的精度。

由公式(3)可见, 沉淀物可能被溶解的最大尺寸是温度的函数。在3、6 kJ/mm热输入下, 即为与熔合线距离的函数。对假定化学成分重量百分数0.13% C, 0.009% N, 0.093% V和0.014% Ti的钢中(取本研究钢中合金元素含量的上限)二元化合物TiC, TiN, VN和粒子可溶解的最大尺寸进行了计算。计算结果如图5所示。NbN, NbC的计算结果分别与VN, VC相近。

在本研究所考察的5种钢中, 仅含微量Ti的钢(No.1)只含TiN、TiC粒子, 不含其它混合的沉淀物粒子。在焊接后沉淀物仅有变化是热影响区处粒子稍有长大(图1), 只有在熔合线附近的沉淀物能溶解一点点。如图5所示, 经3kJ/mm焊接热循环后熔合线处可溶解的TiN粒子尺寸仅为1.45nm。

在含Ti极少(<0.002%)而含0.093% V或含0.029% Nb的钢No.2和No.4中本来可以预期在这两种钢中只会分别出现 VC_xN_{1-x} 、 $NbCxN_{1-x}$ 的沉淀物粒子, 然而由于有很少量的Ti存在(尽管<0.002%), 使热影响区沉淀的过程复杂化。这可用两种不同的沉淀物形成过程来解释。含Ti的沉淀物与含V或Nb的沉淀物均有相同的岩盐结构, 但化学成分及稳定性不同。在钢No.2、No.4的母材中, 由于钢材轧制时加热温度为1100~1200°C, 十分有利于沉淀相 VC_xN_{1-x} 和 $NbCxN_{1-x}$ 的析出。但它们又是不稳定的, 在经受焊接热循环时易于溶解。它们的平衡溶解温度 T_c 在1080°C左右, 如图5所示的可溶解粒子直径数据表明, 钢No.2中靠近熔合线(距熔合线0.5mm)范围内几乎所有直径小于20nm的VN和VC即 $V(C_xN_{1-x})$ 粒子溶解。在母材中将近98%的粒子在这一尺寸范围, 所以钢No.2在热影响区中的沉淀物绝大部分溶解。另一方面在热影响区较高温度的区域(至熔合线0.4mm范围内), 此处温度超过1100°C, 按热力学观点, 有利于 $(Ti, V_{1-x})N$

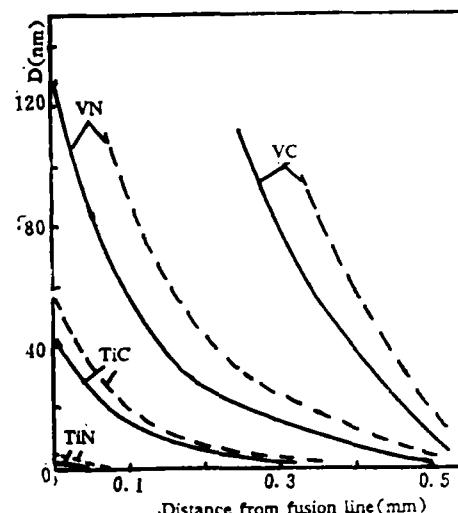


图5 焊接热循环中可以溶解的碳化物或氮化物粒子的最大直径

Fig.5 Maximum diameter of dissolvable carbide or nitride particles during weld thermal cycles
--- 6 kJ/mm - - - 3 kJ/mm

粒子的沉淀。这种含T_i、V、N的三元化合物的平衡溶解温度是1450℃左右。其成分为Ti_{0.7}V_{0.3}N²。所以即使在含Ti仅0.002%的钢No.2中，在距熔合线0.4mm的范围内出现了立方体状的富Ti粒子。此外还同时出现富V粒子。这是由于在温度低于1000℃富V粒子在焊接热循环的冷却阶段再沉淀的结果。大线能量时再沉淀的可能性增加。粒子密度的变化也支持了这一说法(6kJ/mm时，N_s=34/μm²，而3kJ/mm时N_s=11/μm²)。至于钢No.4，由于Nb有与V相近的扩散速度⁶，且它们的碳氮化合物又有相近的平衡溶解温度²。所以在钢No.4中亦可见到与钢No.2类似的情况。

当钢中含Ti、V(钢No.3)和含Ti、V、Nb(钢No.5)时，母材中粒子尺寸和成分分布在一很宽的范围内。分别见图2a、图2b。富V或富Nb粒子呈球状。富Ti粒子呈立方体状。一个值得注意的倾向是：钢No.3和No.5在6kJ/mm热循环后，焊接热影响区中十分靠近熔合线部分的沉淀物基本上是富T_i的立方体粒子，而且密度逐渐减小。在钢No.3中粒子密度N_s由母材中的108/μm²减至3、6kJ/mm热循环后的35/μm²和14/μm²。钢No.5中粒子密度N_s也相应由49/μm²减为21和15/μm²。即在较低温度下，富V或富Nb的碳氮化合物再沉淀进行得很少。这是由于在较高温度下，在钢No.3和No.5中(Ti, V)N或(Ti, Nb)N的析出，耗用了几乎全部的N和部分的V或Nb，故使在较低温度下V(C, N)或Nb(C, N)的沉淀反应大为减少。在较大焊接线能量(6kJ/mm)时这种倾向更明显，致使这时的粒子密度反比3kJ/mm时的要小。

所研究的钢材与没有阻碍奥氏体长大第二相的HT-80相比，在3~6kJ/mm焊接热输入下，晶粒尺寸明显地要小。这与它们含微量Ti是分不开的。即使在含Ti<0.002%的钢No.2、No.4中也是如此。T_i形成较稳定的T_iN能有效地阻碍奥氏体长大。自然由图4可见，在所研究的钢中，T_i过少(钢No.2, No.4)，这种细化晶粒的作用就要差些。含Nb的钢No.4随着线能量的增加，热影响区奥氏体晶粒尺寸增加较快，这可能是由于Nb(C, N)沉淀物的平均尺寸较大造成的。

5 结 论

在研究的5种钢中，由于加入不同量的Ti、V、Nb微量元素，在焊接热循环后能使热影响区奥氏体晶粒不同程度的细化，其中Ti的作用最为显著。沉淀物在焊接热循环后的变化各有不同，仅含Ti的低合金高强钢(钢No.1)热循环后沉淀物除尺寸稍有长大外没有明显的变化，富Ti沉淀物表现得十分稳定。低Ti-V钢(钢No.2，含0.002%Ti, 0.093%V)及低Ti-Nb钢(钢No.4，含0.092%Ti, 0.029%Nb)热循环后分别出现了富Ti、富V和富Ti、富Nb两种类型的沉淀物。那些由V、Nb形成的沉淀相发生溶解、再沉淀、长大的过程。即在焊接热循环较高温度，富V、富Nb粒子溶解并形成富Ti粒子。在热循环冷却段较低温度时，富V、富Nb粒子再沉淀。而Ti-V钢(钢No.3，含0.014%Ti, 0.080%V)及Ti-V-Nb钢(钢No.5，含0.016%Ti, 0.082%V, 0.027%Nb)焊后沉淀相粒子成分变化于一较宽的范围内。富V、富Nb粒子的再沉淀不明显。这些不同是由沉淀物的相对稳定性及在奥氏体中的溶解度所决定的。

(1990年12月10日收到修改稿)

参 考 文 献

- 1 Strid J and Easterling K E, Acta Metall. 1985, 33 (11): 2057

- 2 Suzuki S, Weatherly G C and Houghton D C. Acta Metall. 1987, 35 (2) :341
- 3 Lau T W and Lazor R B. Welding Institute of Canada Report 1984, R C, 200/. /84
- 4 Ikawa H, Oshige H, Noi S and Kanda K. Trans. Jpn. Weld. Soc. 1987, 9:41~16
- 5 Aron H B and Kotler G R. Metall. Trans. A, 1971, 2A:393~408
- 6 Sparke B, James D w and leak G M. J I SI 1965, 203:152~153
- 7 Smith R P. Trans. metall. Soc. AIME, 1964, 230:476
- 8 Darken L S, Smith R P and Filer E W. Trans Am Inst. Min. Engrs 1951, 191:1174
- 9 Moll S H and Ogilvie R W. Trans. metall. Soc AIME 1959, 215:613
- 10 Subramanian S V, Shima S, Ocampo G, Castillo T, Embury J D and Purdy G R. Proceedings of CSM Conference, HSLA, Beijing, China, 1986
- 11 Irvine K J, Pickering F B and Gladman T J. Iron Steel Inst. 1967, 205:161~182
- 12 Narita K. Trans. Iron Steel Inst. Japan, 1975, 15:145~151
- 13 Roberts W and Sandberg A. Swedish Inst. for Metals Research Report, Stockholm. 1930. 1M:1489
- 14 Meger L. Metallk Z. 1967, 5_o:334
- 51 Smith R p. Trans. metall. Soc. AIME, 1962, 224:190

Precipitates in HAZ of Ti-V-Nb microalloy steels

Wang Guorong

(Guangzhou South China University of Technology)

Abstract The dissolution, precipitation and grain coarsening of precipitates in the HAZ of submerged arc welds deposited at 3kJ/mm and 6kJ/mm heat input on five Ti, V, Nb containing microalloy steels were examined. The Ti-bearing steel (0.014% Ti) showed little change in the TiN particle distribution on welding, being in agreement with the calculated result of very limited TiN solution during the weld thermal cycle. For low Ti-V steel (0.002% Ti, 0.093% V) and low Ti-Nb steel (0.002% Ti, 0.029% Nb), the V-rich particles and the Nb-rich particles in the base metal dissolved. During the heating leg of the cycle the Ti-rich particles formed, while on cooling, the V-rich and the Nb-rich particles precipitated again. Ti-V steel (0.014% Ti, 0.08% V) and Ti-V-Nb steel (0.016% Ti, 0.082% V, 0.027% Nb) contained a wide distribution of particle compositions. On welding, the Ti-rich cuboidal precipitates did not dissolve while the V-rich and the Nb-rich spheroidal precipitates did dissolve. No reprecipitation was observed on cooling in these two steels. The different behaviour of the five steels was related to the dissolution of the precipitation in the base metal and the available thermodynamic driving force for reprecipitation on cooling.

Key words precipitates; high-strength steel; HAZ