

Nb-Ti 微合金 EH36 海工钢中复合析出相 沉淀析出行为研究

乔家龙^{1,2}, 郭飞虎^{1,3}, 时朋召¹, 操瑞宏², 熊晨光², 徐李军¹

(1. 钢铁研究总院有限公司, 连铸技术国家工程研究中心, 北京 100081; 2. 新余钢铁股份有限公司, 江西 新余 338001;
3. 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 基于 EH36 海工钢屈服强度影响因素的主成分回归分析, 结合复合析出相固溶析出计算和经典析出动力学理论, 系统研究了影响 EH36 海工钢屈服强度的主要因素和复合析出相的析出行为, 并探讨了轧制过程奥氏体形变储能对复合析出相析出动力学的影响。结果表明, 影响 EH36 海工钢屈服强度的主要因素为 Ti、Nb 和 N。MN 和 M(C,N) 分别在 1728.5 K 和 1430.0 K 开始析出, 主要为 (Ti,Nb)N 和 (Nb,Ti)C。在奥氏体相区, MN 和 M(C,N) 的最大析出量分别为 0.016 5% 和 0.027 7%, 最大析出体积分数分别为 0.000 228% 和 0.000 389%, 发生晶界形核的最快沉淀析出温度分别为 1 580.3 K 和 1 228.3 K。随着奥氏体形变储能的增加, MN 和 M(C,N) 相对形核率呈增加趋势, 析出孕育期明显缩短且沉淀强化作用增强。

关键词: EH36 海工钢; 屈服强度; 复合析出相; 主成分分析法; PTT 曲线; NrT 曲线; 形变储能

中图分类号: TF76, TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)01-0122-09

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.01.018

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Precipitation behavior of composite precipitates in Nb-Ti micro-alloy EH36 offshore steel

Qiao Jialong^{1,2}, Guo Feihu^{1,3}, Shi Pengzhao¹, Cao Ruihong², Xiong Chenguang², Xu Lijun¹

(1. National Engineering Research Center of Continuous Casting Technology, Iron and Steel Research Institute Co., Ltd., Beijing 100081, China; 2. Xinyu Iron and Steel Group Co., Ltd., Xinyu 338001, Jiangxi, China; 3. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China)

Abstract: Based on the principal component regression analysis of the factors affecting the yield strength of EH36 offshore steel, combined with the solid solution precipitation calculation of composite precipitation phase and the classical precipitation kinetics theory, the main factors affecting the yield strength of EH36 offshore steel and the precipitation behavior of composite precipitation phase in γ were systematically studied, and the influence of austenite deformation and energy storage during rolling on the precipitation kinetics of composite precipitation phase was discussed. The results show that the main factors affecting the yield strength of EH36 offshore steel are Ti, Nb and N. MN and M(C,N) began to precipitate at 1728.5 K and 1430.0 K, respectively, and were mainly (Ti,Nb)N and (Nb,Ti)C. In the austenite phase region, the maximum precipitation amounts of MN and M(C,N) are

收稿日期: 2023-06-26

基金项目: 江西省重大科研专项项目(编号: 20213AAE01009)。

作者简介: 乔家龙, 1990年出生, 男, 安徽六安人, 博士, 工程师, 主要从事高品质洁净钢开发, E-mail: qiaojialong2015@126.com。

0.016 5% and 0.027 7% respectively, and the maximum precipitation volume fractions are 0.000 228% and 0.000 389% respectively. The fastest precipitation temperatures for grain boundary nucleation are 1580.3 K and 1228.3 K respectively. With the increase of deformation energy storage, the relative nucleation rate of MN and M(C,N) increases, the incubation period of precipitation is obviously shortened and the precipitation strengthening effect is enhanced.

Key words: EH36 offshore steel, yield strength, composite precipitates, principal component analysis, PTT curve, NrT curve, deformation energy storage

0 引言

海工钢是一种被广泛应用在船舶和海洋平台的结构钢^[1-3], 近年来海工钢向降低碳含量方向发展, 并利用微合金化和组织强化等措施提高强度, 既保证了焊接性, 同时又获得高强度和高韧性^[4]。研究表明, 在热处理过程微合金化钢中 Ti、V、Nb 和 Mo 等将与 C、N 结合, 形成稳定的第二相析出物^[5-6]。通过高温奥氏体化处理工艺, 第二相将钉扎奥氏体晶界从而细化晶粒, 并经沉淀析出来提高钢的强度, 最终提高钢的综合性能^[7-8]。船板钢中添加微合金化元素将形成复合析出相, 可以作为形核质点来诱导针状铁素体形核^[9]。海工钢中第二相析出物的类型、析出量、尺寸大小、形貌特征和分布等对船板钢的强度和拉伸性能有很大影响^[10-12]。目前, 尽管针对复杂成分体系, 微合金钢中复合析出相的热力学和动力学模型已被提出, 但关于复合析出相在海工钢中的热力学和动力学的理论计算还鲜见报道。因此, 在明确 EH36 海工钢屈服强度的主要因素前提下, 理论计算复合析出相的沉淀析出热力学和动

力学参数, 对准确调控复合析出相的沉淀析出行为、改善 EH36 的组织及性能具有重要的指导作用。

笔者基于 IBM SPSS Statistics19.0 软件综合分析 EH36 海工钢的成品规格和主要化学成分对屈服强度影响的主成分回归分析, 结合 JmatPro 热力学软件和经典形核长大动力学理论, 研究了 EH36 海工钢中多元复合析出相在奥氏体中的沉淀析出行为, 并探讨了奥氏体形变储能对复合析出相析出动力学的影响规律, 以期为调控 EH36 海工钢性能和开发高端多元微合金化海工钢提供理论参考。

1 试验材料和研究方法

1.1 试验材料

试验材料选取某钢铁公司生产的 EH36 海工钢, 化学成分如表 1 所示 (Fe 为余量)。EH36 海工钢连铸坯厚度为 248 mm, 初轧共计 10 个道次, 压下率为 67.7%, 初轧过程开轧温度为 1 091 ℃, 终轧温度为 1 059 ℃。精轧共计 9 个道次, 压下率为 63.8%, 精轧过程开轧温度为 816 ℃, 终轧温度为 790 ℃, 最终以热轧态交货。

表 1 EH36 海工钢主要化学成分
Table 1 Main chemical composition of EH36 steel

C	Si	Mn	S	P	Al	Ti	Nb	N	Ni, Mo, Cu, V	%
0.12 ~ 0.16	0.20 ~ 0.40	1.20 ~ 1.50	0.001 0 ~ 0.004 0	0.015 ~ 0.020	0.020 ~ 0.050	0.012 ~ 0.016	0.020 ~ 0.030	0.003 0 ~ 0.005 0	残余	

1.2 研究方法

借助 IBM SPSS Statistics19.0 软件对 EH36 海工钢的成品规格和主要化学成分对屈服强度的影响进行主成分回归分析, 主要步骤为: 数据标准化→主成分分析→回归分析→标准化的变量还原成原始变量→显著影响因素确定^[13-15]。最后, 通过 $Y = f(x_i)$ 中成品规格和主要化学成分系数的大小分析显著影响 EH36 海工钢屈服强度因素。试验数据标准化处理公式、单位正交特征向量 t_i 和主成分表达式 (Z_i 表

示第 i 个主成分的表达式) 如式 (1)~(3) 所示。

$$x_i^* = \frac{x_i - \bar{x}}{s} \quad (1)$$

$$t_i = [t_{i1}, t_{i2}, \dots, t_{ip}]^T = l_i / \sqrt{\lambda_i} = [l_{i1}, l_{i2}, \dots, l_{ip}]^T / \sqrt{\lambda_i} \quad (2)$$

$$Z_i = t_i^T \cdot [x_1^*, x_2^*, \dots, x_p^*] \quad (3)$$

式中, x_i^* 为标准化后的数据; x_i 为变量 x 的第 i 个观测值; $\bar{x}$ 为变量 x 的平均值; s 为标准差; λ_i 表示第 i 个主成分的特征值。

采用 JmatPro 热力学软件计算 EH36 海工钢连续降温过程相变及析出相的析出热力学,并结合主成分分析结果和经典微合金钢析出动力学理论研究其主要复合第二相的析出动力学^[16-18]。文献 [16] 表明,微合金元素主要在位错线和晶界处与 C 或者 N 结合成第二相粒子并沉淀析出,复合析出相在奥氏体中发生位错和晶界形核时,相对形核率 $\lg(I/K)$ 和相对开始时间 $\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)$ 如公式 (4)~(7)^[16] 所示。

$$\lg(I/K)_g = 2\lg d_g^* + \lg \frac{\delta}{L} + \frac{1}{\ln 10} \left(-\frac{\Delta G_g^* + 1/2Q}{kT} \right) \quad (4)$$

$$\lg(I/K)_d = \lg(\pi b^2 \rho) + 2\lg(d_d^*) - \frac{1}{\ln 10} \left(\frac{2/3Q}{kT} \right) \quad (5)$$

$$\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)_g = 2 \left(-1.289\,94 - 2\lg d_g^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{A_1 \Delta G^* + Q}{kT} \right) \quad (6)$$

$$\lg\left(\frac{t_{0.05}}{t_0}\right)_d = -1.289\,94 - 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{(1+\beta)^{3/2} \Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{kT} \quad (7)$$

式中,下标 g 和 d 分别代表晶界形核和位错形核; k 为 Boltzmann 常数, $k=1.380\,650\,5 \times 10^{-23}$ J/K; Q 为控制性元素 M 的扩散激活能, J/mol; $A = Gb^2/[4\pi(1-\nu)]$ (G 为切变弹性模量; ν 为泊松比; L 为晶界形核时晶粒平均直径; b 为伯格矢量, nm), $\beta = \frac{A\Delta G_v}{2\pi\sigma^2}$, $\beta < -1$ 时,相变可自发进行^[16]。

2 结果与讨论

奥氏体晶粒尺寸是评判钢材组织细化的要点,细小的奥氏体晶粒能够使钢铁材料的塑韧性更加良好。细化晶粒是提高试验钢力学性能的有效手段,能够通过抑制热轧过程中奥氏体晶粒长大来达到要求。EH36 海工钢热轧态不同位置显微组织形貌如图 1 所示,可以看出铸坯在轧制过程中,由于轧制力受限,使得压下率无法达到理想的状态,导致试验钢芯部组织(1/2 处)出现混晶的现象,不利于钢材的芯部性能。同时,上下表面的显微组织相比于上下 1/4 处,明显更加细化,但均为铁素体+珠光体组织。在铸坯加热至奥氏体温度区间时,钢中细小弥散的颗粒可有效钉扎奥氏体晶界,从而抑制奥氏体晶粒的长大,进而在试验钢轧制时发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变过程,生成细小的铁素体+珠光体组织。

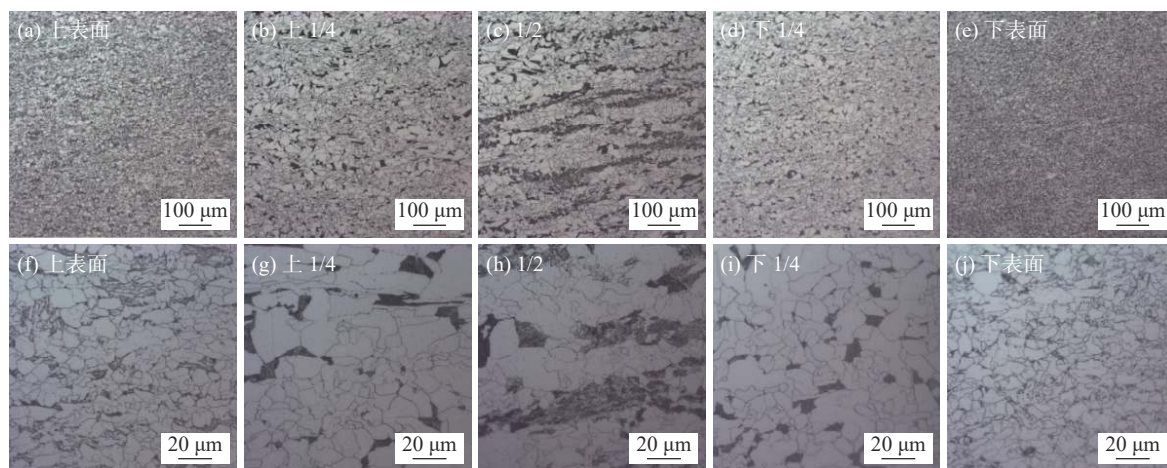


图 1 60 mm 规格 EH36 海工钢不同位置显微组织形貌

Fig. 1 Microstructure of 60 mm EH36 offshore steel at different positions

2.1 影响 EH36 海工钢屈服强度的主成分回归分析
将 EH36 海工钢厚度和主要化学成分作为自变量,屈服强度作为因变量,相关参数统计和变量定义如表 2 所示。

利用 SPSS 19.0 软件对 EH36 海工钢工业试验

数据进行标准化、降维处理后,计算得到特征根和方差贡献率如表 3 所示。表 3 中第 1、2、3、4 成分的特征值均大于 1,且方差累积贡献率已达到 81.798%,基本上包含了自变量 $X_1 \sim X_{10}$ 的所有信息。选取 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 作为主成分,成分矩阵见表 4。

表 2 相关参数统计及变量定义
Table 2 Statistics of related parameters and definition of variables

统计项	屈服强度/MPa (因变量)	厚度/mm (x_1)	w/%								
			C (x_2)	Si (x_3)	Mn (x_4)	P (x_5)	S (x_6)	Al (x_7)	Nb (x_8)	N (x_9)	Ti (x_{10})
极小值	357	42	0.07	0.13	1.28	0.01	0.001	0.02	0.02	0.001 8	0.007
极大值	472	80	0.17	0.41	1.58	0.028	0.008	0.05	0.033	0.006 8	0.016
均值	421.17	50.69	0.12	0.24	1.35	0.018	0.003 8	0.033	0.025	0.004 1	0.012
标准差	24.56	7.79	0.009 2	0.048	0.05	0.003 4	0.001 8	0.004 9	0.002 9	0.000 6	0.001 9

注: 统计量为230个。

表 3 各成分的特征根和方差贡献率
Table 3 Characteristic root and variance contribution rate of each component

自变量成分	初始特征值	方差贡献率/%	累积贡献率/%
Z_1	3.347	33.474	33.474
Z_2	2.015	20.155	53.628
Z_3	1.8	17.995	71.623
Z_4	1.018	10.175	81.798
Z_5	0.584	5.836	87.634
Z_6	0.399	3.994	91.628
Z_7	0.322	3.223	94.851
Z_8	0.241	2.413	97.264
Z_9	0.196	1.96	99.224
Z_{10}	0.078	0.776	100

根据主成分的成分矩阵及单位正交特征向量公式得到主成分表达式 Z_i , 主成分表达式见式(8)~(11)。

$$Z_1 = 0.267x_1^* + 0.329x_2^* + 0.350x_3^* + 0.256x_4^* - 0.068x_5^* - 0.221x_6^* - 0.040x_7^* + 0.051x_8^* - 0.045x_9^* + 0.033x_{10}^* \quad (8)$$

$$Z_2 = 0.152x_1^* - 0.053x_2^* - 0.121x_3^* + 0.192x_4^* + 0.142x_5^* + 0.134x_6^* - 0.268x_7^* + 0.375x_8^* + 0.261x_9^* - 0.037x_{10}^* \quad (9)$$

$$Z_3 = -0.194x_1^* + 0.233x_2^* + 0.070x_3^* - 0.158x_4^* + 0.424x_5^* - 0.159x_6^* - 0.192x_7^* - 0.096x_8^* + 0.348x_9^* + 0.620x_{10}^* \quad (10)$$

$$Z_4 = 0.141x_1^* + 0.213x_2^* - 0.077x_3^* + 0.098x_4^* + 0.561x_5^* + 0.436x_6^* + 0.409x_7^* + 0.177x_8^* - 0.432x_9^* + 0.081x_{10}^* \quad (11)$$

表 4 主成分的成分矩阵
Table 4 Component Matrix of Principal Components

主成分向量	标准化后的自变量									
	x_1^*	x_2^*	x_3^*	x_4^*	x_5^*	x_6^*	x_7^*	x_8^*	x_9^*	x_{10}^*
I_1	0.622	0.767	0.815	0.597	-0.158	-0.516	-0.093	0.118	-0.105	0.076
I_2	0.383	-0.133	-0.306	0.483	0.157	0.337	-0.675	0.944	0.658	-0.092
I_3	-0.221	0.266	0.08	-0.18	0.583	-0.181	-0.219	-0.109	0.397	0.707
I_4	0.144	0.217	-0.079	0.1	0.572	0.445	0.417	0.181	-0.441	0.083

将标准化后的屈服强度与主成分 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 做多元线性回归分析, 得到的回归方程的标准化系数见表 5。研究表明^[13-15], sig 值小于 0.05 时, 差异显著, 所检验的回归方程呈线性, 是可靠的, 结合表 5 中差异性显著的检验值可以看出, Z_4 的 sig 大于 0.05, 主成分 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 、 Z_4 中不显著的自变量为 Z_4 。

表 5 回归系数显著性检验结果
Table 5 Test results of significance of regression coefficient

自变量	标准化系数	差异性显著的检验值sig
Z_1	-0.070	-0.024
Z_2	0.061	0.028
Z_3	0.149	0.043
Z_4	-0.152	0.055

去除 Z_4 后,对标准化后的屈服强度与自变量 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 进行多元线性回归,得到回归方程式 (12)。

根据 $Y^* = f(x_i^*)$ 转换成关于原始自变量的关系式 $Y = f(x_i)$,各参数详见表 6。

表 6 各成分对屈服强度影响的多元线性回归方程
Table 6 Multiple linear regression equation of the influence of each component on yield strength

屈服强度/MPa	回归方程系数									
	厚度	C	Si	Mn	P	S	Als	Nb	N	Ti
$Y^*=f(x_i^*)$	-0.101	-0.008	-0.023	-0.102	0.075	-0.013	0.029	-0.083	0.03	0.094
$Y=f(x_i)$	-0.013	-0.838	-0.477	-2.033	22.153	-7.453	5.928	-28.684	24.96	49.572

$$Y^* = -0.070Z_1 - 0.061Z_2 + 0.149Z_3 \quad (12)$$

通过比较表 6 中各自变量系数的大小,即最大的系数所对应的自变量即为影响 EH36 海工钢成品屈服强度最为显著的因素,即 Ti、Nb、N 和 P 为影响 EH36 海工钢成品屈服强度最为显著的因素。因此,Ti、Nb 和 N 形成的复合析出相的析出行为将显

著影响 EH36 海工钢的力学性能。

2.2 析出热力学研究

根据表 1 和表 2 中 EH36 海工钢的主要化学成分分布范围,设定三种不同成分的 EH36 海工钢,见表 7,进而详细研究第二相在 EH36 海工钢中的析出行为。

表 7 不同成分的 EH36 海工钢
Table 7 EH36 marine steel with different compositions

编号	C	Si	Mn	P	S	Al	Nb	N	Ti
1 [#]	0.10	0.20	1.20	0.010	0.001 0	0.020	0.020	0.003 0	0.010
2 [#]	0.12	0.24	1.35	0.018	0.003 8	0.033	0.025	0.004 1	0.012
3 [#]	0.17	0.41	1.58	0.028	0.005 0	0.050	0.033	0.006 8	0.016

由表 7 中 EH36 钢中各相随温度的变化(图 2)可以看出,钢中 MN 和 M(C,N) 在奥氏体温度下已经析出,并很快达到最大析出量,且成分体系的变化对 MN 和 M(C,N) 析出影响很大,但变化规律相同。因此,在后续的分析中主要以 2[#]试验钢为例进行分析。2[#]试验钢中 MN 和 M(C,N) 分别在在 1 728.5 K 和 1 430.0 K 开始析出,MN 主要为 (Ti,Nb)N, M(C,N) 为 (Nb,Ti)C。在连续冷却过程,由于微合金化元素 Nb 和 Ti 在不同温度下固溶度的差异,温降过程 M(C,N) 中 Ti 占比逐渐增加,主要析出物为 (Nb,Ti)C 复合碳化物。

EH36 中 MN 和 M(C,N) 体积分数随温度的变化如图 3 所示,结合图 2 中 MN 和 M(C,N) 的析出量可以看出,在奥氏体相区,2[#]试验钢中 MN 和 M(C,N) 最大析出量分别为 0.016 5% 和 0.027 7%,最大析出体积分数分别为 0.000 228% 和 0.000 389%,其中 TiN 和 NbC 占主要部分。

2.3 析出动力学研究

微合金钢中碳氮化物的 Ostwald 熟化过程的控

制性元素为微合金化元素,统计各元素在 γ 相中的动力学参数与温度的关系如表 8 所示^[16]。根据 JmatPro 热力学软件计算 EH36 中 MN 和 M(C,N) 中各元素的变化趋势(图 2),结合 NbN、TiN、NbC、TiC 在奥氏体相中的相关参量,可通过线性内插法得到 MN 和 M(C,N) 的相关参量。

一般用形核机制的临界形核功的大小衡量形核难易程度,微合金钢中复合析出相的晶界形核和位错形核的临界形核功小于均匀形核临界形核功,复合析出相将优先发生晶界形核和位错形核^[16]。复合析出相 MN 和 M(C,N) 在晶界形核和位错形核机制下的相对形核率 (NrT) 和析出-时间-温度 (PTT) 曲线如图 4 所示。在晶界形核和位错形核机制下,NrT 和 PTT 曲线呈典型的“C”曲线形状,MN 和 M(C,N) 发生晶界形核的最快沉淀析出温度分别为 1 580.3 K 和 1 228.3 K,MN 发生位错形核时的最快沉淀析出温度分别为 1 468.5 K。M(C,N) 发生位错形核时的相对形核率随着温度的增加而降低,且没有最快析出温度。

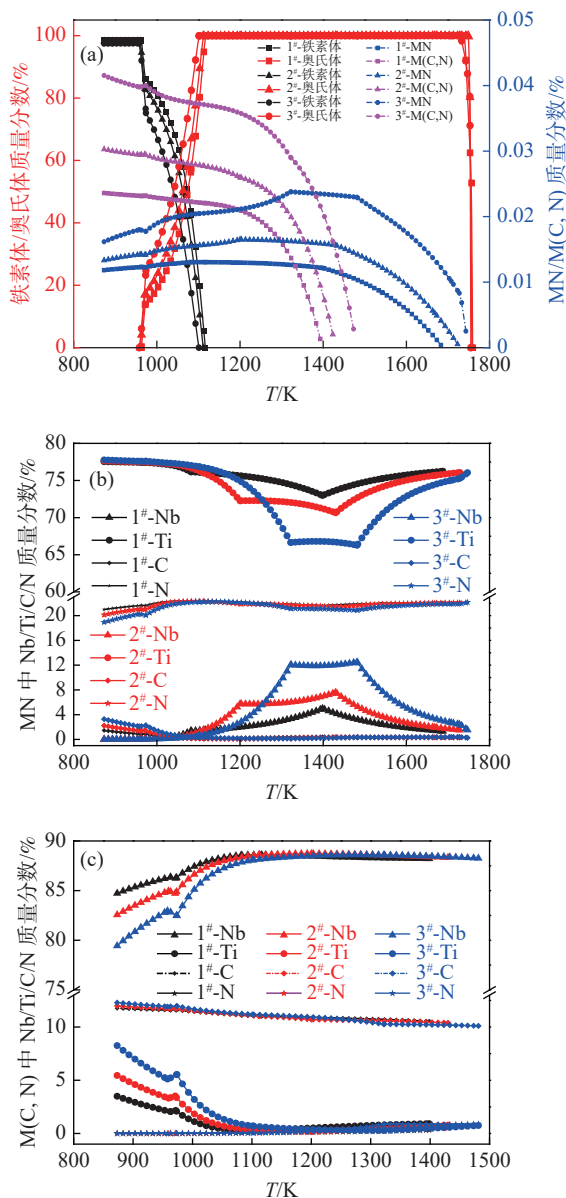


图 2 EH36 海工钢的相变和主要析出相的析出热力学
Fig. 2 Phase transformation of EH36 and precipitation thermodynamics of main precipitations

综合复合析出相 MN 和 M(C,N) 析出热力学和临界形核功分析, MN 和 M(C,N) 主要在奥氏体中析出, 复合氮化物主要为 (Ti,Nb)N, 且析出温度较高。复合碳氮化物 M(C,N) 主要为 (Nb,Ti)C, 发生晶界形核的最快沉淀析出温度为 1 228.3 K, 但发生位错形核时的相对形核率随着温度的增加而降低, 且没有最快析出温度。试验研究表明^[19], 海工钢力学性能较好的热处理方案为变形温度 1 223 K, 奥氏体组织细小均匀且析出的碳化物细小弥散分布, 钢的强韧性也满足性能要求, 计算结果与试验情况吻合较好。

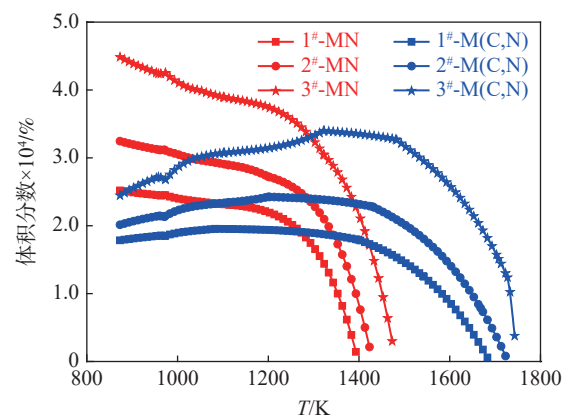


图 3 EH36 海工钢的主要析出相的体积分数的变化规律
Fig. 3 Variation of the volume fraction of the main precipitates of EH36

2.4 奥氏体形变储能对复合析出相析出动力学的影响

研究表明, 微合金钢在奥氏体相区轧制过程中, 钢板内部将产生形变储能, 并将直接影响复合析出相的沉淀析出动力学条件^[16]。钒钛微合金钢在奥氏体相区进行大压下率轧制情况下, 微区形变储能将达到 2 000 ~ 3 000 J/mol^[20]。基于此, 假设 EH36 海工钢热轧过程奥氏体形变储能分别为 0 (奥氏体未变形)、2 000 和 4 000 J/mol, 研究热轧过程奥氏体形变储能对复合析出相 MN 和 M(C,N) 沉淀析出动力学的影响。

EH36 海工钢热轧过程奥氏体形变储能对主要复合析出相发生晶界形核和位错形核时的相对形核率 (NrT) 和析出-时间-温度 (PTT) 影响计算结果见表 9。可以看出, 随着形变储能的增加, 晶界形核和位错形核机制下, 复合析出相 MN 和 M(C,N) 的相对形核率 (NrT) 和析出-时间-温度 (PTT) 变化趋势一致。随着形变储能逐渐增加至 4 000 J/mol, 相对形核率 (NrT) 呈增加趋势, PTT 曲线呈降低趋势。即增加形变储能, 析出孕育期缩短, 这与文献资料 [16,21] 中奥氏体中形变诱导析出的动力学研究结果一致。在奥氏体相区增加形变储能, 复合析出相 MN 和 M(C,N) 的析出驱动力明显增大, 其析出时间明显缩短。综上, EH36 海工钢热轧过程形成的形变储能将促进复合析出相的析出, 更好地抑制 EH36 海工钢奥氏体热轧和热处理过程的再结晶, 阻止奥氏体晶粒的长大, 最终 Nb-Ti 微合金化对 EH36 海工钢的沉淀析出强化作用增强。

表 8 动力学计算相关参数总结^[16]
Table 8 Relevant parameters for kinetic calculation^[16]

相	固溶度积公式	控制元素扩散系数 $D/(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	界面能 $\sigma/(\text{J}\cdot\text{m}^{-2})$	摩尔体积 $\times 10^5/(\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	晶格常数/nm
NbC	$3.70\text{--}9\ 100/T$	$530\ \exp(-344\ 000/RT)$	$1.343\ 5\text{--}0.605\ 4\times 10^{-3}T$	1.345	0.447 0
TiC	$2.75\text{--}7\ 000/T$	$0.15\ \exp(-251\ 000/RT)$	$1.236\ 0\text{--}0.557\ 0\times 10^{-3}T$	1.212	0.431 8
NbN	$2.80\text{--}8\ 500/T$	$530\ \exp(-344\ 000/RT)$	$1.299\ 9\text{--}0.585\ 8\times 10^{-3}T$	1.277	0.439 4
TiN	$0.32\text{--}8\ 000/T$	$0.15\ \exp(-251\ 000/RT)$	$1.180\ 3\text{--}0.531\ 8\times 10^{-3}T$	1.147	0.428 2

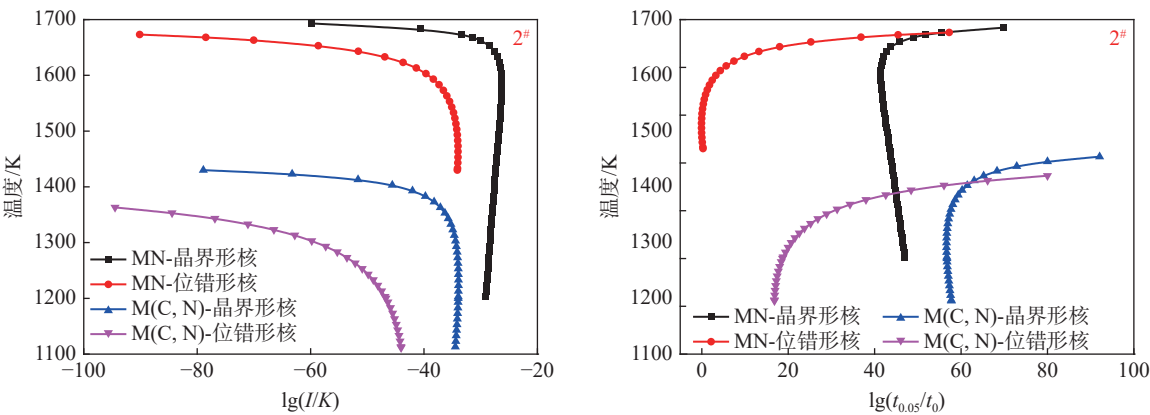


图 4 MN 和 M(C,N) 在不同形核机制下的相对形核率 (NrT) 和相对 PTT 曲线
Fig. 4 Relative nucleation rate and PTT curve of MN and M(C,N) with different nucleation mechanisms

表 9 晶界形核和位错形核条件下不同形变储能下复合析出相 MN 和 M(C,N) 形核参量的计算结果
Table 9 Nucleation parameters of MN and M(C,N) at different deformation energies and with grain boundary nucleation

T/K	MN,lg(I/K)						M(C,N),lg(I/K)					
	晶界形核			位错形核			晶界形核			位错形核		
	0 J/mol	2 000 J/mol	4 000 J/mol	0 J/mol	2 000 J/mol	4 000 J/mol	0 J/mol	2 000 J/mol	4 000 J/mol	0 J/mol	2 000 J/mol	4 000 J/mol
1 353	-27.95	-27.56	-27.18	-33.16	-32.64	-32.13	-36.31	-35.93	-35.54	-84.44	-83.92	-83.41
1 303	-28.32	-27.92	-27.52	-33.13	-32.59	-32.06	-34.44	-34.04	-33.63	-59.79	-59.26	-58.72
1 253	-28.7	-28.29	-27.87	-33.28	-32.73	-32.17	-33.95	-33.54	-33.12	-50.9	-50.34	-49.78
1 203	-29.1	-28.67	-28.23	-33.55	-32.97	-32.39	-33.95	-33.52	-33.08	-46.87	-46.29	-45.71
1 153	-29.39	-28.94	-28.49	-33.57	-32.97	-32.36	-34.18	-33.73	-33.27	-44.89	-44.28	-43.68
1 103	-29.65	-29.17	-28.7	-33.37	-32.73	-32.1	-34.48	-34	-33.53	-43.36	-42.73	-42.09
1 053	-29.93	-29.43	-28.94	-33.59	-32.93	-32.27	-34.37	-33.88	-33.38	-41.2	-40.54	-39.88

3 结论

结合主成分回归分析法、JmatPro 热力学软件计算和经典析出动力学,系统研究了影响 EH36 海工钢屈服强度的主要因素和复合析出相在 γ 中的析出行为,主要研究结论如下:

1)Ti、Nb 和 N 形成的复合第二相的析出行为将显著影响 EH36 海工钢的力学性能,并基于主成分回归分析法定量研究了其对屈服强度的影响。

2) MN 和 M(C,N) 分别在在 1 728.5 K 和 1 430.0 K 开始析出, MN 和 M(C,N) 分别主要为 (Ti,Nb)N 和 (Nb,Ti)C;在奥氏体相区, MN 和 M(C,N)

的最大析出量分别为 0.016 5% 和 0.027 7%,最大析出体积分数分别为 0.000 228% 和 0.000 389%,且 TiN 和 NbC 占主要部分。

3)MN 和 M(C,N) 发生晶界形核的最快沉淀析出温度分别为 1 580.3 K 和 1 228.3 K, MN 发生位错形核时的最快沉淀析出温度分别为 1 468.5 K, M(C,N) 发生位错形核时的相对形核率随着温度的增加而降低,不存在最快析出温度。

4)随 EH36 海工钢奥氏体形变储能的增加,复合析出相 MN 和 M(C,N) 的相对形核率 (NrT) 呈增加趋势, PTT 曲线呈降低趋势,析出孕育期缩短, Nb-Ti 微合金化对 EH36 海工钢的沉淀析出强化作用增强。

参考文献

- [1] Zhao Mengjing, Wang Feng, Xi Xiaojun, *et al.* Effect of Y on inclusions characteristics and tensile properties in EH36 shipbuilding steel[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(7): 67–73.
(赵梦静, 王峰, 习小军, 等. 钇对EH36船板钢夹杂物特性和拉伸性能的影响[J]. *钢铁*, 2019, 54(7): 67–73.)
- [2] Zhou Yutao, Yang Shufeng, Li Jingshe, *et al.* Inclusions evolution of high-grade ship plate steel in practical production processes[J]. *Iron & Steel*, 2019, 54(1): 33–42.
(周宇涛, 杨树峰, 李京社, 等. 高级别船板钢生产过程中夹杂物的演变规律[J]. *钢铁*, 2019, 54(1): 33–42.)
- [3] Wang Hongtao, Tian Yong, Ye Qibin, *et al.* Development of heavy ship plate in extremely cold environment[J]. *Steel Rolling*, 2018, 35(5): 48–53.
(王红涛, 田勇, 叶其斌, 等. 极寒环境下厚规格船舶用钢的发展[J]. *轧钢*, 2018, 35(5): 48–53.)
- [4] Yang Kaisheng. Effect of heat treatment process and NbV-N microalloying on mechanical property and microstructure of grade ship plate steel[J]. *China Metallurgy*, 2017, 10: 34–39.
(阳开生. 热处理及NbV-N微合金化对船板钢组织性能的影响[J]. *中国冶金*, 2017, 10: 34–39.)
- [5] Shu Wei, Wang Xuemin, Li Shurui, *et al.* Influence of second-phase particles containing Ti on microstructure and properties of weld-heat-affected-zone of a microalloyed steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2010, 8: 997–1003.
(舒玮, 王学敏, 李书瑞, 等. 含Ti复合第二相粒子对微合金钢焊接热影响区组织和性能的影响[J]. *金属学报*, 2010, 8: 997–1003.)
- [6] Wu Shaowen, Zhang Caijun, Zheng Feifan, *et al.* Effect of second phase particles on austenite grain size in EH40 steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 42(7): 88–92.
(武绍文, 张彩军, 郑非凡, 等. EH40钢中第二相粒子对奥氏体尺寸的影响[J]. *金属热处理*, 2019, 42(7): 88–92.)
- [7] Liu Jiahe, Wang Zubin. Recent development on manufacturing technology of HSLA steel[J]. *Iron & Steel*, 1996, 31(10): 73–79.
(刘嘉禾, 王祖滨. 低合金高强度钢生产工艺技术的发展[J]. *钢铁*, 1996, 31(10): 73–79.)
- [8] Shi Xiao, Wu Jianzhong, Guo Hanjie, *et al.* Precipitation behaviors of carbides and carbonitrides in DH36 high-strength ship plate steel[J]. *Journal of Central South University (Science and Technology)*, 2018, 283(3): 14–24.
(石骁, 吴建中, 郭汉杰, 等. DH36高强度船板钢中碳化物及碳氮化物析出行为[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2018, 283(3): 14–24.)
- [9] Vanovsek W, Bernhard C, Fiedler M, *et al.* Effect of titanium on the solidification and postsolidification microstructure of high-strength steel welds[J]. *Welding in the World*, 2013, 57(5): 665–674.
- [10] Zou Xiaodong, Zhao Dapeng, Sun Jincheng, *et al.* An integrated study on the evolution of inclusions in EH36 shipbuilding steel with Mg addition: From casting to welding[J]. *Metallurgical and Materials Transactions, B*, 2018, 49(2): 481–489.
- [11] Wang Bingxing, Wu Zhongzi, Lou Haonan, *et al.* Effect of oxide metallurgy on microstructure and properties of HAZ in EH36 steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2019, 31(2): 154–161.
(王丙兴, 武仲子, 娄号南, 等. 氧化物冶金工艺对EH36钢HAZ组织性能的影响[J]. *钢铁研究学报*, 2019, 31(2): 154–161.)
- [12] Shi Minghao, Duan Zhengtao, Zhang Pengyan, *et al.* Effect of inclusions on formation of acicular ferrite in Ti and Zr microalloying steel[J]. *Journal of Northeastern University(Natural Science)*, 2012, 10: 1424–1427.
(石明浩, 段争涛, 张朋彦, 等. 夹杂物对Ti, Zr微合金钢中针状铁素体形成的影响[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2012, 10: 1424–1427.)
- [13] Wang Baoming, Zhao Zhiyi, Chen Lingfeng, *et al.* Principal component regression analysis on the size and quantity of inclusions affecting magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(10): 1–6.
(王宝明, 赵志毅, 陈凌峰, 等. 夹杂物尺寸及数量对无取向硅钢磁性能影响的主成分回归分析[J]. *冶金分析*, 2014, 34(10): 1–6.)
- [14] Chen Lingfeng, Zhao Zhiyi, Wang Baoming, *et al.* Principal component regression analysis for effects of grain size on magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2014, 35(11): 215–218.
(陈凌峰, 赵志毅, 王宝明, 等. 晶粒尺寸对无取向硅钢磁性能影响的主成分回归分析[J]. *材料热处理学报*, 2014, 35(11): 215–218.)
- [15] Chen Lingfeng, Zhao Zhiyi, Wang Baoming, *et al.* Principal component regression analysis on texture affecting magnetic properties of non-oriented silicon steel[J]. *Hot Working Technology*, 2015, 44(16): 62–64, 67.
(陈凌峰, 赵志毅, 王宝明, 等. 织构对无取向硅钢磁性能影响的主成分回归分析[J]. *热加工工艺*, 2015, 44(16): 62–64, 67.)
- [16] Yong Qilong. Secondary phases in steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.)
- [17] Adrian H. Thermodynamic model for precipitation of carbonitrides in high strength low alloy steels containing up to three microalloying elements with or without additions of aluminium[J]. *Materials Science and Technology*, 1992, 8(5): 406–420.
- [18] Zhang Ke, Sun Xinjun, Zhang Mingya, *et al.* Kinetics of (Ti, V, Mo)C precipitated in γ/α matrix of Ti-V-Mo complex microalloyed steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(8): 38–46.
(张可, 孙新军, 张明亚, 等. Ti-V-Mo复合微合金钢中(Ti, V, Mo)C在 γ/α 中沉淀析出的动力学[J]. *金属学报*, 2018, 54(8):

38-46.)

- [19] Liu Min, Feng Xiaoming, Lai Chaobin, *et al.* Influence of hot rolling parameters on recrystallization of steel E690 for sea platform[J]. Heat Treatment of Metals, 2015, 40(10): 64-67.
(刘敏, 冯小明, 赖朝彬, 等. 热轧工艺对海洋平台用钢E690再结晶的影响[J]. 金属热处理, 2015, 40(10): 64-67.)
- [20] Yao Na, Xing Chao. Precipitation kinetics of composite carbides of Nb-Ti-V-Mo microalloyed steel[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2022, 43(4): 142-149.
(姚娜, 兴超. Nb-Ti-V-Mo微合金钢中复合碳化物的析出动力学[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(4): 142-149.)
- [21] Wang Zhaodong, Qu Jinbo, Liu Xianghua, *et al.* Investigation of strain-induced precipitation behavior in microalloying steel by stress relaxation method[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2000, 36(6): 618-621.
(王昭东, 曲锦波, 刘相华, 等. 松弛法研究微合金钢碳氮化物的应变诱导析出行为[J]. 金属学报, 2000, 36(6): 618-621.)

编辑 杨冬梅

(上接第95页)

- [4] Li Lanjie, Zhao Beibei, Wang Haixu, *et al.* The process of high efficiency dealkalization and ore blending in ironmaking of the extracted vanadium residue[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(1): 138-143.
(李兰杰, 赵备备, 王海旭, 等. 提钒尾渣高效脱碱及配矿炼铁工艺[J]. 过程工程学报, 2017, 17(1): 138-143.)
- [5] Monakhov I, Khromov S, Chernousov P. The flow of vanadium-bearing materials in industry[J]. Metallurgist, 2004, 48(7-8): 381-385.
- [6] Deng Rongrui, Xiao Hao, Xie Zhaoming, *et al.* A novel method for extracting vanadium by low temperature sodium roasting from converter vanadium slag[J]. Chinese J. Chem. Eng., 2020, 28: 2208-2213.
- [7] Xiang Junyi, Huang Qingyun, Lv Wei, *et al.* Recovery of tailings from the vanadium extraction process by carbothermic reduction method: Thermodynamic, experimental and hazardous potential assessment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2018, 357(5): 128-137.
- [8] Liu Shiyuan, Zhen Yulan, He Xiaobo, *et al.* Recovery and separation of Fe and Mn from simulated chlorinated vanadium slag by molten salt electrolysis[J]. International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, 2020, 27(12): 1678-1686.
- [9] Hao Jianzhang, Liu Anqiang, Ma Minglong. Research on the properties of far infrared coatings from vanadium extraction tailings[J]. Paint Coatings Industry, 2009(9): 13-15.
(郝建璋, 刘安强, 马明龙. 提钒尾渣远红外涂料性能研究[J]. 涂料工业, 2009(9): 13-15.)
- [10] Xiu Dapeng, Wang Qichun, Yang Yuguo, *et al.* Techniques of making vanadium and titanium black porcelain and its application in modern industry[J]. China Ceramics, 2008, 44(4): 41-43.
(修大鹏, 王启春, 杨玉国, 等. 钒钛黑瓷的制造工艺及其在现代工业中的应用[J]. 中国陶瓷, 2008, 44(4): 41-43.)
- [11] Yang Shaoli, Ma Lan, Liu Jinfeng, *et al.* Prospect of researching and developing vanadium functional materials using vanadium resources in Panxi area[J]. Iron Steel Vanadium Titanium, 2016, 37(2): 84-91.
(杨绍利, 马兰, 刘金凤, 等. 利用攀西钒资源研究开发钒功能材料展望[J]. 钢铁钒钛, 2016, 37(2): 84-91.)
- [12] Wei Bo, Zhang Yimin, Bao Shenxu. Preparation of geopolymers from vanadium tailings by mechanical activation[J]. Construction and Building Materials, 2017, 145: 236-242.
- [13] Li Lanjie, Chen Donghui, Bai Ruiguo. Leaching of vanadium from vanadium-containing residue by NaOH sub-molten salt[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 747-754.
(李兰杰, 陈东辉, 白瑞国. 含钒尾渣 NaOH 亚熔盐浸出提钒[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 747-754.)
- [14] Ge Huaiwen, Wei Chang, Fan Gang, *et al.* Pathbreaking experimentation study of a new leaching technology of extracted vanadium residue by acid leaching under oxygen pressure[J]. Shanxi Metallurgy, 2008(6): 17-19.
(葛怀文, 魏昶, 樊刚, 等. 提钒尾渣加压酸浸取钒新工艺探索实验[J]. 山西冶金, 2008(6): 17-19.)
- [15] Fan Gang, Wei Chang, Ge Huaiwen. Vanadium recovery from extracted vanadium residue by atmospheric pressure acid leaching[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2010, 62(4): 65-68.
(樊刚, 魏昶, 葛怀文. 提钒尾渣常压酸浸提钒[J]. 有色金属工程, 2010, 62(4): 65-68.)
- [16] Zhang Ying, Zhang Ting'an, David Dreisinger, *et al.* Recovery of vanadium from calcification roasted-acid leaching tailing by enhanced acid leaching[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 369(5): 632-641.
- [17] Li Lanjie. Fundamental applied research on resource utilization of vanadium tailings[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013: 196.
(李兰杰. 提钒尾渣资源化利用应用基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013: 196.)

编辑 唐肖