15MnMoVNRE钢中钒铝化合物的溶解和析出

董成瑞　钱永兰　钱淑芸

（攀枝花钢铁研究院　重钢公司）

本文采用中途淬火的方法，运用化学和物理相分析的手段，研究了15MnMoVNRE钢在热处理过程中钒、铝化合物的溶解、析出规律。结果表明：该钢热轧状态下，70%钒以固溶状态存在。再加热时将发生钒化合物的析出和再溶解，800～850℃之间变化显著。故在两相区淬火或正火，将产生强韧性的波动。预淬火可提高钒的溶解量，增加析出强化的效果。稍许提高预淬火的加热温度是有益的。

钢中铝同样存在析出和再溶解的过程。该钢中铝对提高其奥氏体晶粒粗化温度起主要作用。

一、前　言

15MnMoVNRE是重钢公司研制、生产的500、600、700MPa级工程机械用可焊接低合金高强度结构钢。是通过采用不同的热处理工艺，达到不同的强度级别。

热处理的目的在于控制组织，控制合金元素在钢中存在的状态，包括其化合物溶解与析出的数量、析出物的颗粒大小及颗粒间距，使之达到所需要的性能。

对于单一的强碳化物形成元素在碳钢中溶解析出情况，过去研究较多，并以方程式的形式表达了这些元素化合物的溶解度。但当几种元素复合加入时，情况便复杂得多[1]。15MnMoVNRE钢是在锰和钼合金化的基础上，加入钒和氮，并用铝脱氧。合金元素之间的交互作用，对其化合物的溶解和析出将产生影响。系统地研究这种钢，在现行热处理制度下，钒、铝化合物在钢中的溶解和析出规律，对探讨产品的强韧性波动的原因，制定合理的热处理工艺是有意义的。

二、试验材料及方法

试样取自重钢公司提供的20mm厚钢板，其化学成份列于表1。

将热轧状态的钢板切成20×20mm的方条，在实验室模拟现场的几种热处理制度，进行中途淬火处理。

试验钢(炉号311281)的化学成份　(wt%)　表1

C	Si	Mn	Mo	V	N	P	S	Ti	$Al_{全}$	$Al_{酸溶}$	RE
0.15	0.55	1.53	0.54	0.073	0.0117	0.03	0.019	0.007	0.056	0.036	0.018

1．为测定热轧后再加热时，铝、钒化合物的溶解和析出量，对11×2根试样，分别按图1所示工艺进行处理。

2．为测定预淬火处理时，保温过程中钒化合物的溶解情况，对5个试样，按图2所示工艺处理。

3．为测定两相区正火过程中，钒化合物的溶解和析出情况，按图3所示工艺处理。

4．为了解预先淬火，并在两相区淬火后回火过程中钒化合物的析出情况，测定了在600℃，分别保温30，60，90，

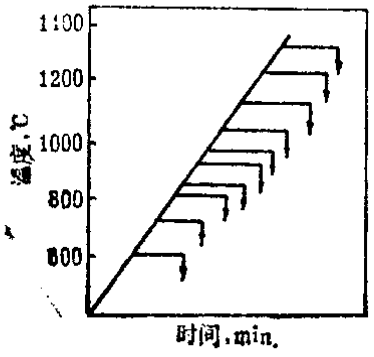


图1　轧后再加热过程中途淬火示意图

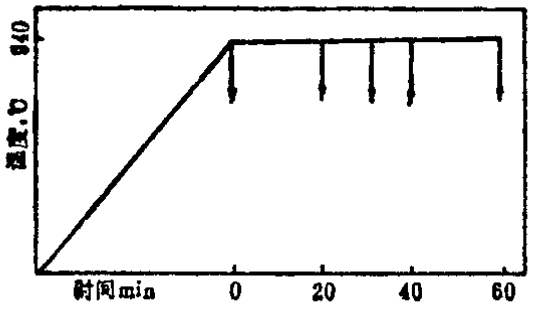


图2. 保温过程中途淬火工艺示意图

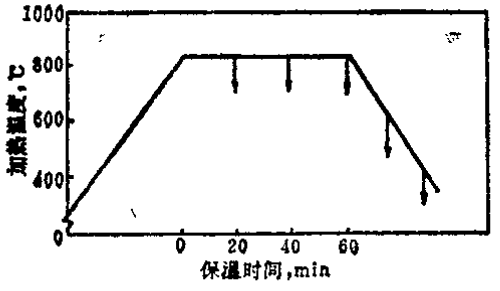


图3　两相区正火中途淬火示意图

120，150，180 min 钒化合物的析出数量。

本文采用化学相分析的方法测定钒、铝固溶和析出的数量。为防止化合物的分解，均采用中性电解液和低温电解的方法。采用X光衍射，确定了钒化合物为V（C，N），主要是VC。

采用直接显示法，在 Neophot - 2 型金相显微镜上测定其奥氏体晶粒弦长。在 H-800 透射电镜观察第二相的形貌，鉴定其结构，并用能谱分析其成份。

三、试验结果及讨论

1. 热轧后再加热及保温过程中钒化合物的溶解析出情况分别示于图 4，图 5。

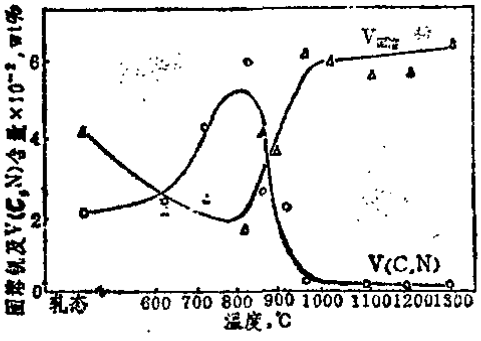


图4　15MnMoVNRE钢轧后再加热时钒的化合物溶解析出情况

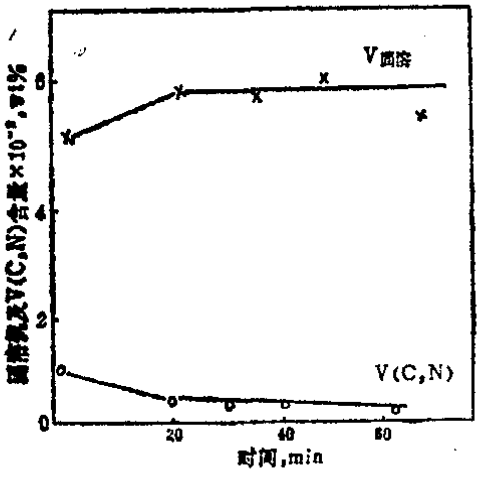


图5　在940℃保温过程中钒化合物的溶解情况

从图 4 可见，15MnMoVNRE钢中钒在热轧态主要以固溶的形式存在（约70%）。加热到600℃，固溶钒开始减少，化合物逐渐增加。到 800℃ 左右，析出物的数量约占总含钒量的75%。继续升温，复

又溶解，800～900℃溶解速度较快，940℃时95%的钒，以固溶的形式存在于钢中。

图6为不同温度下试验钢中第二相粒子的碳复型电镜照片。热轧状态可见到钒的析出物，但数量较少。难以找到铝的细小化合物。铌的化合物及稀土夹杂较多且常沿晶界分布。800℃时，细小的钒化合物较多，900℃时可见到钒化合物，其数量较少，比较粗大，且趋于圆形。到1000～1100℃，已找不到只含钒的化合物颗粒，但能谱分析发现，在含钛的颗粒中有少量钒。

结合现场的工艺，分析钒的化合物在加热时析出与再溶解的规律可以看出：

（1）15MnMoVNRE钢中钒的化合物溶解温度较低。该钢中钒的化合物主要是碳化钒。再加热时，850～900℃迅速溶解，940℃时95%的钒溶入奥氏体。从而提高了该钢在预淬火时的淬透性[2]。并可增加最终热处理回火过程中析出强化的效果。如果钒的化合物溶解温度比较高，或淬火温度较低，加热时，大部份钒没能溶解，这样不但会减少奥氏体中合金元素的含量，而且未溶的化合物会聚集变大，不仅使钢的淬透性降低，大颗粒的质点对提高强度的作用也不大。可以认为，稍许提高预淬火的加热温度是有益的。

（2）从图4可知，加热到800℃，钒化合物的析出量达到峰值。到850℃时，几乎一半的化合物又溶解到奥氏体中。可以看出，此温度区间，溶解与析出的数量变化较大。也就是说固溶与析出多少钒对温度是很敏感的。该温度区间正是两相区处理的温度范围。钢的化学成份的变化，热处理时温度的波动，必然会引起钒化合物溶解量的变化，加之组织相对数量的变化，最终导致钢板强韧性的波动。生产中常出现的同板性能差异，是与此有关的。

图5示出试样加热到940℃，保温时钒化合物的溶解过程。刚到940℃时，固溶的钒为0.052%，保温20分钟后达0.06%。进一步增加保温时间，溶解量变化不大。可见，加热温度是决定溶解量的主要因素。从现场所取预淬火试样分析的结果：固溶的钒为0.055%，而碳化钒为0.0022%，氮化钒为2×10^{-4}%，与实验室模拟的结果是一致的。奥氏体化时，化合物的溶解需要一定的时间。对于15MnMoVNRE钢而言，经20分钟保温已基本达到平衡，说明目前现场所采用的1.5 min/mm的热处理工艺是合理的。

2. 两相区正火过程中钒化合物的溶解和析出。

500、600MPa级钢板均采用两相区正火处理。但两者原始状态不同。500MPa级是热轧后便进行两相区正火。而600MPa级是经预先淬火后，再加热到两相区正火。

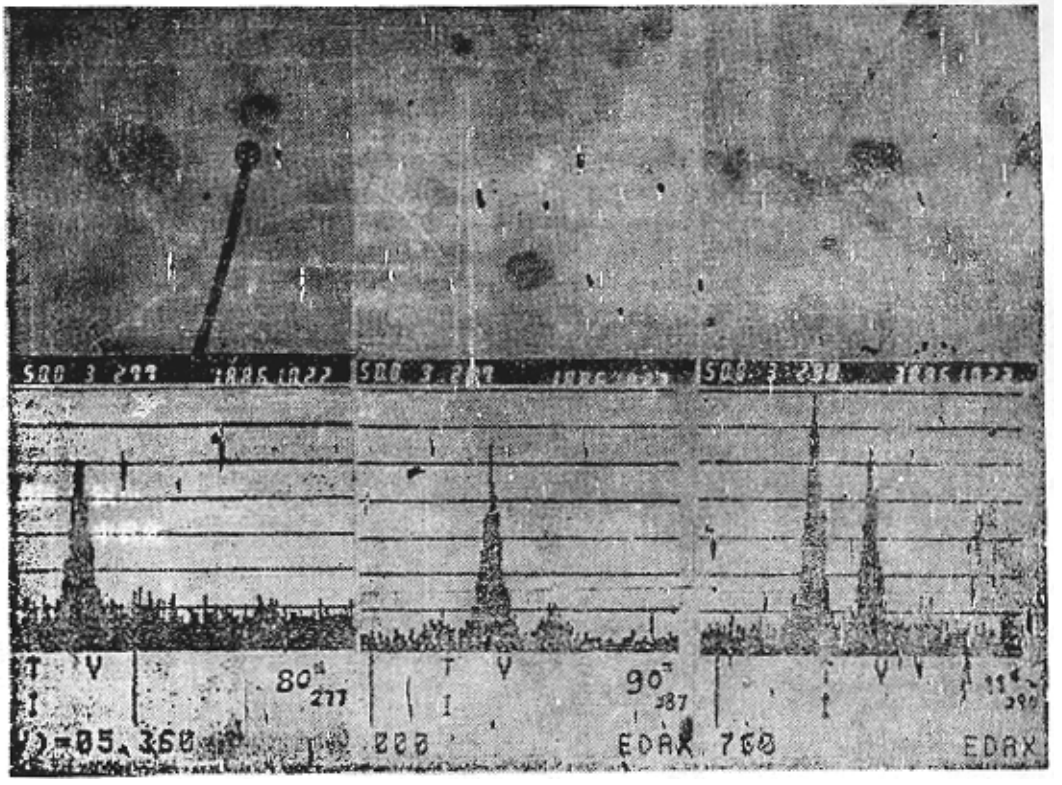
轧后两相区正火处理，保温及空冷过程中钒的溶解与析出情况见图7。预处理（940℃，保温40min，淬水）后两相区正火过程中钒化合物的析出情况见图8。

比较图7与图8可以看出，相同之处：

（1）保温初期稍有析出，但很快发生溶解并趋于平衡；

（2）正火冷却过程中，析出物的数量都很少，尤其轧后正火时析出量变化甚微。预处理后两相区正火处理的600MPa级钢板，在空冷到600～500℃有少量的析出，400℃以下析出停止。

不同之处是：两者固溶钒的数量相差较大。轧后两相区正火为0.04%左右，而预先淬火处理再加热到两相区正火为0.06%。15MnMoVNRE钢热轧态的组织



（a）800℃　　（b）900℃　　（c）1100℃

图6　不同温度下钒化合物的形貌及能谱分析结果

为粒状贝氏体，而预淬火后为板条状马氏体。淬火组织中成份比较均匀，易于接近平衡状态〔3〕。

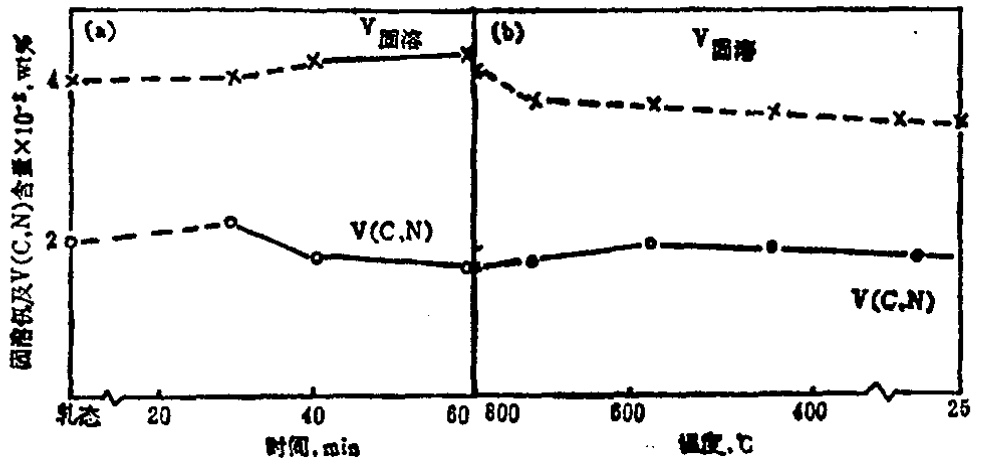
分析图4和图6可以看出，正火加热时，钒在600℃从固溶体中析出。随着温度的升高，一方面继续析出，另一方面已析出的要聚集长大。到800℃析出量达到最大值。在800～850℃温度区间，一部份钒又溶入固溶体中，未溶的部份变得粗大。粗大的化合物对弥散强化没有多大贡献，固溶的部份在空冷过程中又很少析出。目前现场所采用的两相区正火加热温度是820～830℃。因此，对于采用两相区正火处理的15 MnMoVNRE钢中钒到底起什么作用，有待深入探讨。

3．预先淬火加两相区淬火后回火过程中钒化合物的析出。

两相区淬火时，大部份钒以固溶状态存在，在回火过程中影响其组织的变化；钒的存在状态也在回火过程中发生变化，在铁素体和碳化物之间进行再分配。图9是预淬火加两相区淬火后回火过程中钒的析出情况。回火温度为600℃。随着保温时间的增加，固溶钒逐渐减少，析出物逐渐增加，最终60%的钒形成弥散质点，提高了钢的强度。由图9可见，从钒的析出来说，回火保温2小时是必要的。

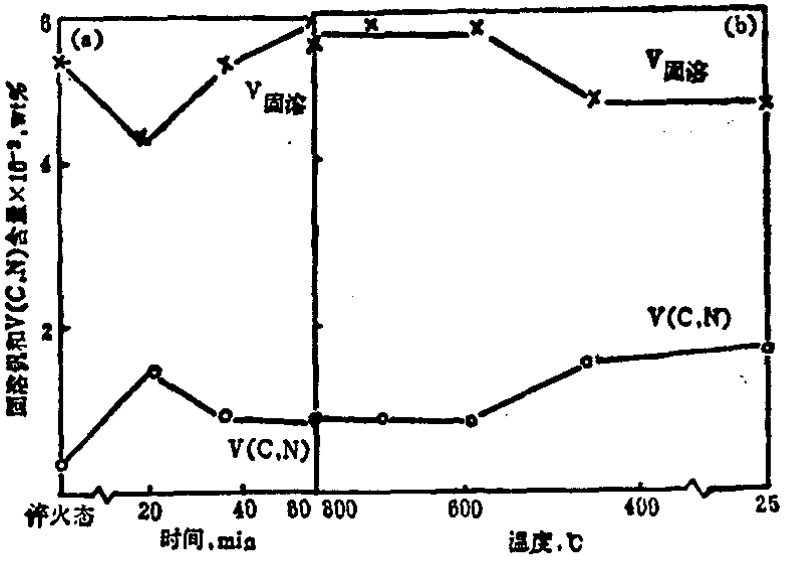
4．热轧后再加热过程中氮化铝的溶解与析出。

15MnMoVNRE钢采用了铝脱氧。在试验钢中含有0.056%的铝。这些铝，以氧化物、氮化物及固溶等形式存在于钢中。金相观察可见Al_2O_3和稀土铝酸盐复合夹杂，成串地沿轧向分布〔4〕，给钢的



a. 正火加热过程中钒的溶解曲线（825℃）　　b. 正火冷却过程中钒的析出曲线

图7　轧后两相区正火过程中钒化合物的溶解析出情况



a. 正火加热过程中钒的溶解曲线（825℃）　　b. 正火冷却过程中钒的析出曲线

图8　预处理后两相区正火过程中钒化合物的析出曲线

性能；尤其横向冲击韧性带来不利的影响。它在随后的热处理过程中不发生变化。图10示出15MnMoVNRE钢轧后再加热时AlN的溶解和析出情况。

由图可见，在热轧状态下钢中的铝，大部份固溶于基体。AlN只有0.0049%。加热到600℃仍然保持这个水平。700℃时开始析出，850℃时达到析出的最大量（0.02%），并保持到1000℃。加热到1050～1100℃，AlN又逐渐溶解，到1200℃基本完全溶解。电镜工作证实了化学相分析的上述结果。图11可定性地说明在1100℃存在着较大颗粒（700～800Å）的AlN质点。

文献〔5〕指出，在一般厚度的钢板中，铝和氮的含量不高时，轧后不热处理，铝是以过饱和状态存在于固溶体中，基本不析出。轧后冷却至400℃以下，再

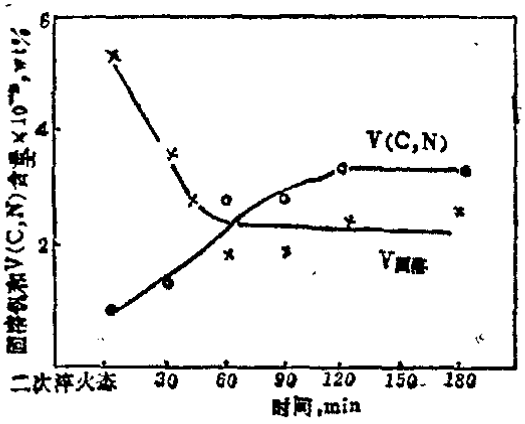


图9 预淬火，两相区淬火后回火过程中钒化合物的析出情况

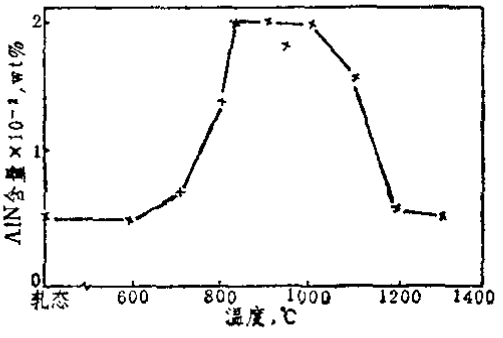


图10 15MnMoVNRE钢再加热时AlN的溶解与析出情况

加热到600℃，AlN迅速析出，750℃时达到析出的峰值。文章还指出，AlN的固溶温度为1150℃。

AlN在加热过程中的溶解与析出，对钢的性能将产生一定的影响。这种在预处理加热过程中析出的细小的AlN质点，对奥氏体的生核及其长大会有影响。对钢的强韧性是有利的。在对钢的晶粒大小的影响上，AlN的数量有一个明显的界限。在这个界限以上，可细化晶粒。若进一步增加AlN含量，晶粒度变化不大。在以铝脱氧的含钒低合金钢中，钒和铝都能与氮结合形成氮化物。但铝与氮的亲和力比钒与氮的要强。因此，铝与多少氮相结合，将影响钒的碳氮化物的数量。而铝与氧结合形成Al_2O_3，这又会影响AlN的数量。因此，这是一个多元系的问题。试验用钢中，含氮量为0.0117%。再加热时AlN析出最多时可达0.02%，固定了约0.007%的氮。钢中还残留0.007%的钛，它与氮的亲和力较强，能结合少量的氮。因此，在同样的温度下，VN仅为1.5×10^{-4}%，而VC的重量百分数比VN高两个数量级。很难说在15MnMoVNRE钢中添加氮，会增加钒的强化作用。钢中铝、氮及氧的含量和存在状态，将影响钒的强化效果。

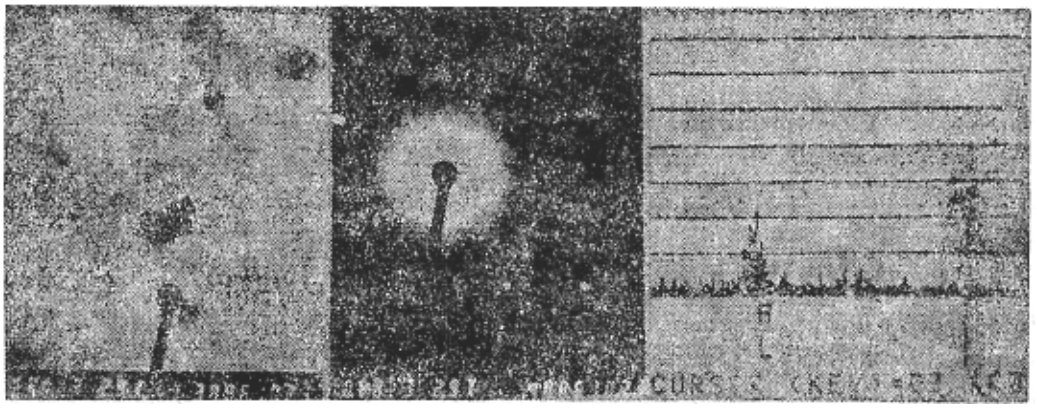


图11　1100℃时AlN颗粒电镜照片（形貌、衍射花样及能谱分析）

5. 关于奥氏体晶粒长大

15MnMoVNRE钢奥氏体晶粒长大及加热时钒和铝化合物溶解析出曲线的一部份示于图12。

本试验及重钢测得奥氏体晶粒粗化温度均为1100～1150℃。众所周知，细小质点的钉扎作用是阻止奥氏体晶粒长大的主要因素。奥氏体晶粒粗化温度与细小质点的溶解或粗化温度是一致的。从图12可知，钒化合物的溶解温度远低于该钢的奥氏体晶粒粗化温度。钢中含有0.007%的钛，对阻止奥氏体晶粒长大是有作用的。但

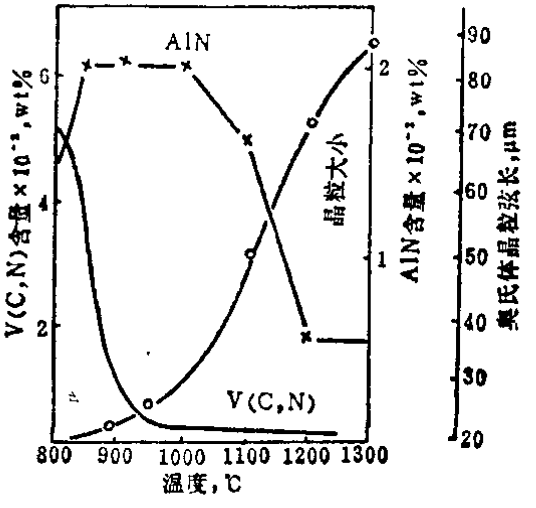


图12 15MnMoVNRE钢加热时奥氏体晶粒长大情况及钒、铝化合物部份溶解析出曲线

TiN的溶解温度更高，而AlN的溶解温度与奥氏体晶粒粗化温度是一致的。电镜工作也证实了1000～1100℃时AlN的存在。可见，对于15MnMoVNRE钢，AlN的细小质点对提高奥氏体晶粒粗化温度起主导作用。

在正常的热处理温度下，奥氏体晶粒不会粗化。但在热轧前高温下长时间加热，奥氏体晶粒会粗化，并影响轧后钢的性能。在试验钢中，钒化合物的溶解温度较低，对阻止高温下奥氏体晶粒长大不起主要作用。因此，对于15MnMoVNRE钢来说，钒的使用应着眼于析出强化的效果，而不是细化晶粒。

四、结 论

1. 15MnMoVNRE钢在热轧状态，70%的钒以固溶状态存在于钢中。再加热时，钒的化合物将发生新的析出和再溶解。800～850℃区间变化显著，这是该钢强韧性波动的原因之一。940℃时，95%的钒又溶入奥氏体。稍许提高目前预淬火的加热温度，对稳定钢的性能是有利的。

2. 预淬火处理可提高两相区加热时钒的溶解量，增加析出强化效果。两相区正火，钒主要以固溶状态存在。如何发挥钒的作用，有待进一步研究。

3. 15MnMoVNRE钢两相区淬火并回火，60%的钒以细小质点析出。试验表明，回火两小时是必要的。

4. 热轧板中，可溶铝主要以固溶状态存在。再加热时，将析出AlN的细小质点。850℃达到析出的最大量，到1050～1100℃时才逐渐溶解，对提高奥氏体晶粒粗化温度起主要的作用。但过多的铝，因结合钢中的氮而降低钒的强化效果。

致 谢

参加本工作的还有乐敏毅、寿云玲、张光荣。化学相分析由冯生智、耿连儒完成，X光结构分析由吴宏完成，电镜工作由陈耐寒、张健完成。在此一并表示感谢。

参　考　文　献

〔1〕 Гольдштейн М.И., Металлы, 4 (1982), 100—105
〔2〕 董成瑞、钱永兰, 15MnMoVNRE钢的淬透性 (内部资料)
〔3〕 肖纪美, 金属的韧性与韧化, 上海科技出版社 P425
〔4〕 董成瑞 钱永兰, 15MnMoVNRE钢的强韧性 (内部资料)
〔5〕 邹国屏, 午阳译丛, 7 (1982), P84

(上接第59页)

〔10〕 Cuddy L.T.等, Austenite grain Coarsening in microalloyed Steels, Met.Trans, 1983 Vol.14A, P1989
〔11〕 小林洋, 笠松裕等, 铁与钢, 1 (1981), Vol.67, P1090
〔12〕 郑炀曾等, 钒钛微合金化钢学术交流论文, 1985, 9
〔13〕 Honeycombe R.W.K, Transformation from austenite in alloy steels, 1976 Institute of Metal Lecture, The metallurgical scienty of AIME, P915
〔14〕 Schall W.等, 钢铁钒钛译丛, 2 (1984), P1
〔15〕 Roberto W., 高强度低合金钢工艺与应用国际会议论文集 (第一分册), 1985, 10, P35
〔16〕 郑炀曾等, 高强度低合金钢工艺与应用国际会议论文集 (第一分册), 1985, 10, P86
〔17〕 Mangonon P.L.等, 钢的微合金化及控制轧制论文集, 1984.12.P74
〔18〕 Akbe M.G.等, 钢铁钒钛译丛, 2 (1984), P27
〔19〕 Nicholson R.B., Effect of second—phose particles on the mechanical properties of steel, The Iron and Steel Institute London, 1971, P1
〔20〕 Gladman T. et al, Effect of second—phase particles on the mechanical properties of steel, The Iron and Steel Institute London, P68
〔21〕 林栋梁, 金属学报, 4 (1978) Vol.19, P1
〔22〕 Honeycombe R.W.K.等, Met.Trans, Vol.7A 7(1976)
〔23〕 Honeycombe R.W.K.等, Met.Trans, Vol.4A, 4 (1976)
〔24〕 Interaction between recrystallization and precipitation during the high temperature, deformation of HSLA steels, Vol.10A, 7 (1979), P831.