

锆对含钛 F40 级船板钢粗晶热影响区低温韧性的影响

武会宾 侯敏[✉] 梁国俐 唐荻

北京科技大学冶金工程研究院, 北京 100083

[✉] 通信作者, E-mail: 1986houmin@163.com

摘要 在 Gleeble3500 热模拟试验机上, 针对添加质量分数 0.01% 的锆与未添加锆的两种成分的 F40 级船板钢, 分别进行了不同相变冷却时间 $T_{8/5}$ 下的焊接热模拟试验. 结果表明, 微量锆的加入, 使含钛 F40 钢耐大热输入焊接性能大幅提高, $T_{8/5}$ 提高至 100 s 时, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功可达 238 J. 利用热力学计算并结合扫描电镜观察含锆的 F40 钢板粗晶热影响区组织发现, 随着 $T_{8/5}$ 的增大, 伴随着原有含锆复合夹杂物尺寸形态的变化, 有利于诱导针状铁素体形核的尺寸为 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 的锆-钛复合夹杂物数量呈非单调减少趋势, 导致粗晶热影响区冲击韧性随 $T_{8/5}$ 增大呈现一定的规律性.

关键词 造船材料; 钢板; 热影响区; 低温性能; 韧性; 锆; 针状铁素体

分类号 TG 113.26⁺³

Effect of zirconium on the low-temperature toughness of CGHAZ in F40 ship plates containing titanium

WU Hui-Bin, HOU Min[✉], LIANG Guo-li, TANG Di

Engineering Research Institute, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

[✉] Corresponding author, E-mail: 1986houmin@163.com

ABSTRACT Weld thermal simulation experiments of F40 ship plates with 0.01% zirconium or not under different phase-change cooling time $T_{8/5}$ were conducted on a Gleeble3500 thermal simulation test machine. The results show that the anti-large heat input welding performance is improved significantly for F40 ship plates containing titanium by adding trace amounts of zirconium, and the impact energy reaches 238 J at $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ when $T_{8/5}$ is 100 s. The microstructure of the coarse grain heat affected zone (CGHAZ) in the F40 ship plates was studied by thermodynamic calculations and scanning electron microscopy. It is indicated that the size and morphology of original complex inclusions containing zirconium change with increasing $T_{8/5}$. Therefore the number of the inclusions of $1\text{ to }3\text{ }\mu\text{m}$ including zirconium which contribute to acicular ferrite nucleation non-monotonically decreases, leading to the toughness fluctuation of the CGHAZ with the welding heat input increasing.

KEY WORDS shipbuilding materials; plates; heat affected zone; low-temperature properties; toughness; zirconium; acicular ferrite

近些年来,我国船舶工业国际市场份额迅速上升,尤其是国际金融危机后,我国的国际造船市场份额不降反增.从2010年起,我国船舶工业在总量上已成为世界第一,但是在科技水平和综合实力等方面与发达国家仍有不小的差距,还不是造船强国.就船板钢生产领域来说,目前国内钢厂生产的高强船板钢倾向于关注钢的强度、韧性以及合金设计成本等,而耐大热输入焊接性也是船体建造关注的重要性能^[1].当前国内大型造船厂为了提高生产效

率,均配备了相关大热输入焊接设备,而几乎所有要求大热输入焊接的船板均要从日本、韩国进口^[2],可焊性尤其是耐大热输入焊接性已成为制约国内船板发展的瓶颈.近年来,氧化物冶金技术被应用在改善钢的焊接性能上,即利用钢中细小非金属夹杂物诱导晶内针状铁素体的形核,从而提高大热输入焊接下热影响区(heat affected zone, HAZ)性能.目前有关 Ti 的氧化物可以促进针状铁素体形核方面已得到认可^[3-5].与 Ti 一样,锆元素在周期表中也

属于 IV 副族元素,是强碳、氮化物形成元素,也是强氧化物形成元素,其氧化物熔点比钛的氧化物还要高. 有研究提出^[6],Zr 等微量元素添加到钢中,形成大量含锆复合氧化物夹杂,可以显著改善含 Ti 氧化物的形态,提高热输入焊接时焊接热影响区的韧性,但微量 Zr 对钢中氧化物形态、成分、粒度、分布及其对针状铁素体形核的影响机理尚不清楚. 本文拟从含锆夹杂物诱导针状铁素体(acicular ferrite, AF) 形核作用对大热输入焊接 F40 船板钢粗晶热影响区

(coarse grain heat affected zone, CGHAZ) 低温韧性的影响进行研究.

1 材料及方法

本文在 Ti 质量分数为 0.01% 的成分设计基础上,采用了未添加 Zr(1[#]) 与加 Zr(2[#]) 的两种成分设计. 在北京科技大学试验室真空感应炉冶炼并浇铸成 25 kg 钢锭,经锻造后,采用 TMCP 工艺将其轧制成 16 mm 的板材,钢板的实际成分如表 1 所示.

表 1 钢板化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical composition of the plate

编号	C	Si	Mn	P	S	Al _s	Nb	Ti	Ni	Zr
1 [#]	0.060	0.30	1.56	0.006	0.0043	0.03	0.040	0.010	0.32	0.00
2 [#]	0.058	0.31	1.60	0.006	0.0042	0.04	0.038	0.011	0.30	0.01

焊接热模拟试验在北京科技大学 Gleeble-3500 型热模拟试验机上进行,试样尺寸 10 mm × 10 mm × 70 mm. 模拟热循环加热速率 130 °C · s⁻¹,预热温度 20 °C,加热峰值温度 T_p 为 1320 °C,峰值停留时间为 1 s. 本试验设置了不同的 800 ~ 500 °C 冷却时间 T_{8/5},如表 2 所示. 热模拟试验后,沿热电偶丝的焊点位置开缺口,加工成 10 mm × 10 mm × 55 mm 的标准冲击样,在 -60 °C 进行夏比 V 型缺口低温冲击试验.

表 2 焊接热模拟参数

Table 2 Weld thermal simulation parameters

编号	1	2	3	4	5	6	7	8
T _{8/5} /s	20	30	40	50	60	80	100	120

2 结果及分析

2.1 试样的力学性能

表 3 给出了试样焊接前的力学性能. 由表可见,两种成分钢板的强度及低温韧性均满足船级社要求,尤其是低温韧性,在 -60 °C 冲击功均高达 280 J 以上. 图 1 为两种成分钢经不同 T_{8/5} 模拟焊接后 -60 °C 的冲击韧性变化曲线. 可见,与母材相比,粗晶热影响区的 -60 °C 冲击功均有所降低,然而加锆的 2[#] 钢粗晶热影响区的低温韧性在各 T_{8/5} 下均高于未加锆的 1[#] 钢,如设置 T_{8/5} 为 100 s 模拟焊接后,2[#] 钢 -60 °C 冲击功高达 238 J,而 1[#] 钢仅为 28 J. 另外,随 T_{8/5} 的增加,2[#] 钢的低温韧性呈现一定的规律性.

2.2 不同热输入下粗晶热影响区组织分析

图 2 给出了含 Zr 的 2[#] 钢不同 T_{8/5} 对应粗晶热影响区的组织形貌. 由图 2(a) 可见,2[#] 钢母材为细

表 3 F40 级船板钢力学性能

Table 3 Mechanical properties of F40 ship plates

编号	R _{el} / (N·mm ⁻²)	R _m / (N·mm ⁻²)	A / %	A _{KV} (-60 °C) / J
船规	≥390	510 ~ 660	≥20	≥39
1 [#]	510	565	27	280
2 [#]	468	550	32	>300

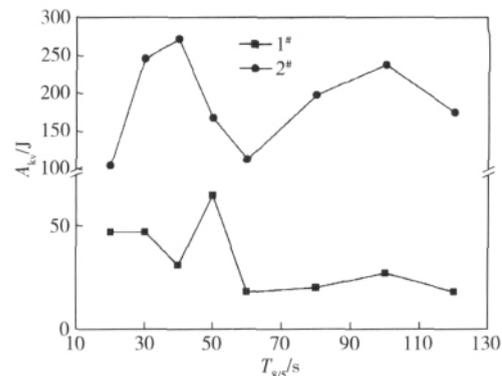


图 1 各试样不同 T_{8/5} 焊接热模拟下 -60 °C 的冲击韧性

Fig.1 Toughness of the samples under weld thermal simulation with different T_{8/5} at -60 °C

小的针状铁素体 + 少量珠光体 + 极少量 M/A 的复相组织,经不同 T_{8/5} 焊接热模拟后,粗晶热影响区的组织大小及类型均出现了明显的变化. T_{8/5} 为 20 和 40 s 时,组织中珠光体消失,而以 M/A 和针状铁素体为主(图 2(b)、(c)). T_{8/5} 为 20 s 时,原奥氏体晶界模糊可见,组织中 M/A 岛所占比例较高,对材料的低温韧性产生不利影响; T_{8/5} 提高至 40 s,此时组织中针状铁素体所占比例较高. 当 T_{8/5} 达 60 s 时,观察到组织中出现少量粒状贝氏体,针状铁素体粗化严重,且所占比例有所下降(图 2(d)),这应该是导

致该热输入条件下韧性降低的原因. 随 $T_{8/5}$ 的继续增大, 由图 2(e) 和 (f) 可见, $T_{8/5}$ 增大至 100 s 以上时

虽然针状铁素体和 M/A 粗化更为明显, 但针状铁素体所占比例又有所提高.

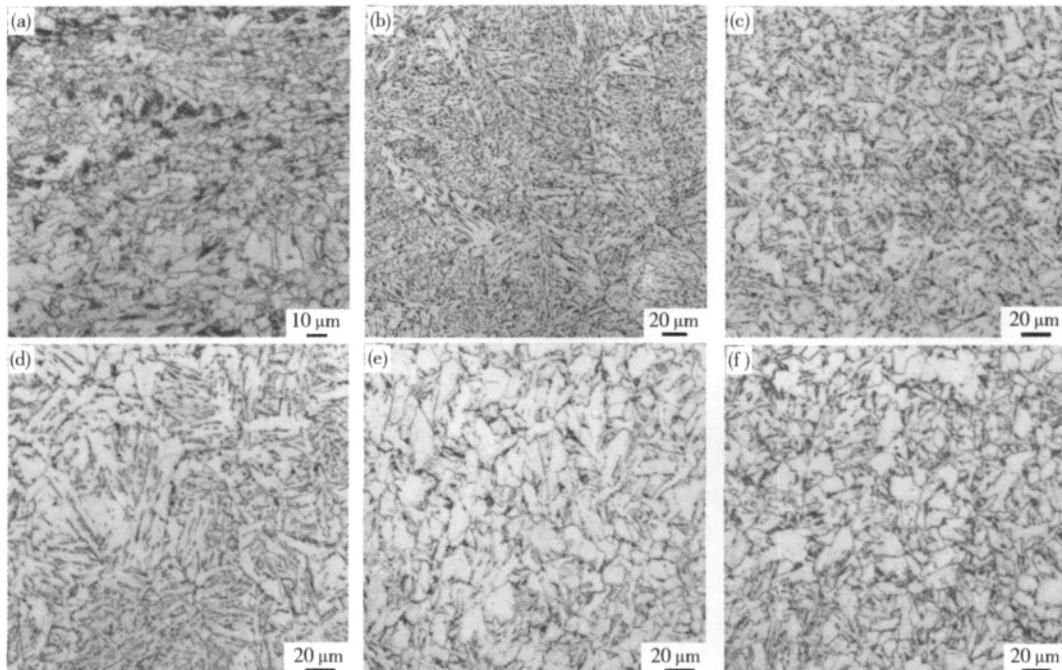


图 2 2# 含锆钢不同 $T_{8/5}$ 相应粗晶热影响区组织形貌. (a) 母材; (b) 20 s; (c) 40 s; (d) 60 s; (e) 100 s; (f) 120 s

Fig. 2 Morphology of the CGHAZ in Sample 2# containing zirconium with different $T_{8/5}$: (a) base metal; (b) 20 s; (c) 40 s; (d) 60 s; (e) 100 s; (f) 120 s

图 3 给出不含 Zr 的 1# 钢不同热输入下粗晶热影响区的组织形貌. 由图 3(a) 可见, 1# 钢当 $T_{8/5}$ 为 40 s 时, 组织已粗化明显, 且出现了大量粒状贝氏体, 导致针状铁素体所占比例较低; 提高 $T_{8/5}$ 至 50 s

焊接热模拟后, 组织中仍存在粒状贝氏体, 但针状铁素体所占比例明显增大(图 3(b)), 此时粗晶热影响区冲击功较高; $T_{8/5}$ 达 120 s 时, 晶界处出现了较粗大的铁素体(图 3(c)), 不利于材料的低温韧性.

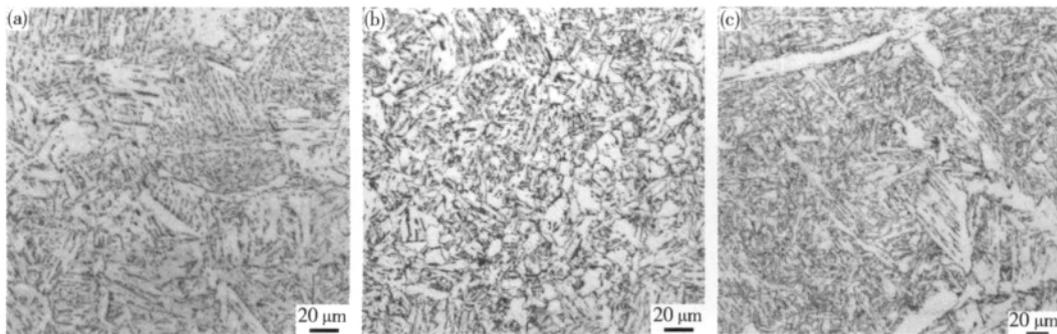


图 3 1# 钢不同 $T_{8/5}$ 下粗晶热影响区组织形貌. (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 120 s

Fig. 3 Morphology of the CGHAZ in Sample 1# with different $T_{8/5}$: (a) 40 s; (b) 50 s; (c) 120 s

由组织观察分析可见, 在不同焊接条件下, 2# 加锆钢粗晶热影响区中针状铁素体的比例较高, 是其低温韧性高于未加锆 1# 钢的原因所在, 而 2# 加锆钢中针状铁素体所占比例较高的原因应该与锆-钛复合夹杂物的有效诱导针状铁素体形核作用有关.

2.3 含锆钢中复合夹杂物及其诱导针状铁素体形核行为

图 4 给出 2# 含锆钢母材及粗晶热影响区含锆

夹杂物形貌和相应能谱. 由图 4(a) 可见, 母材中夹杂物呈椭球状, 尺寸在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 为 Zr-Ti 的复合夹杂物. 经历 $T_{8/5}$ 为 40 s 的焊接热模拟后, 如图 4(b), 夹杂物形态和成分均与试验钢母材中的接近, 夹杂物尺寸仍保持在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 该尺寸的夹杂物对诱导针状铁素体有明显的作用. 夹杂物位于原始奥氏体晶粒内部, 晶内针状铁素体(IAF) 以其为核心向外辐射生长, 止于奥氏体晶界, 从而将粗大的奥

氏体分割开来,达到晶粒细化的作用,提高了低温韧性. 由图 4(c) 可见,当 $T_{8/5}$ 达 100 s 时,钢中仍可观察到尺寸约为 $2.2 \mu\text{m}$ 锆-钛复合夹杂物,起到诱导针状铁素体形核的作用. 在该焊接条件下,也发现一些粗化的夹杂物,如图 4(d) 箭头 1 所指,夹杂物尺寸达 $5 \mu\text{m}$ 以上,该尺寸的复合夹杂物诱导针状铁素体形核作用基本消失;但与此同时,也可以发现一些 $2 \mu\text{m}$ 以下小颗粒夹杂物出现,如图 4(d) 箭头 2 处所指. 针对 2[#] 加锆钢母材及 $T_{8/5}$ 为 40 和 120 s 两种焊接条件下粗晶热影响区组织,分别选取 100 个视场,对含锆复合夹杂物尺寸分布情况进行了统计,如图 5 所示. 可见焊前母材中夹杂

物尺寸多在 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ 范围内, $T_{8/5}$ 为 40 s 时,夹杂物尺寸分布无太大变化;而当 $T_{8/5}$ 增大至 100 s,与母材相比, $1 \mu\text{m}$ 以下及 $4 \mu\text{m}$ 以上夹杂物数量明显增多. 可见在大热输入焊接下,HAZ 组织在高温区停留时间过长,钢中夹杂物的固溶态质量分数发生一定的变化. $T_{8/5}$ 较小时,针状铁素体的形核与母材中已存在的夹杂物有关; $T_{8/5}$ 增大过程中会导致一些夹杂物粗化,但同时新的夹杂物的及时析出会使针状铁素体的形核位置得到补充,针状铁素体所占比例升高. 这可能是 2[#] 钢低温韧性随 $T_{8/5}$ 增大并非单调降低而是呈现一定规律性的原因所在.

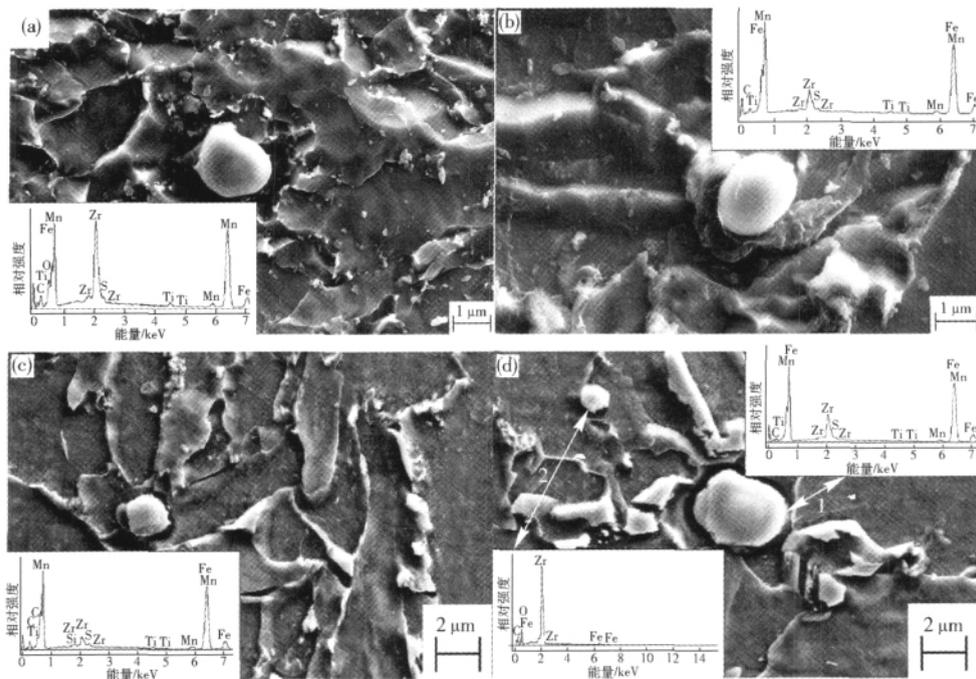
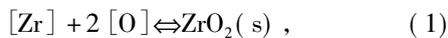


图 4 2[#] 钢含锆夹杂物形貌及能谱. (a) 母材; (b) $T_{8/5} = 40 \text{ s}$; (c) $T_{8/5} = 100 \text{ s}$ 下有益夹杂物; (d) $T_{8/5} = 100 \text{ s}$ 下粗化夹杂物

Fig. 4 Morphology and spectra of the inclusions containing zirconium in Steel 2[#]: (a) base metal; (b) $T_{8/5} = 40 \text{ s}$; (c) useful inclusions when $T_{8/5}$ was 100 s; (d) coarse inclusions when $T_{8/5}$ was 100 s

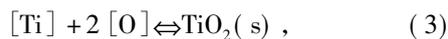
在钢的平衡体系中,锆以化合态和游离态存在. Zr-Al-Ti-O 体系存在如下基础反应^[7]:



$$\Delta G_1^\ominus = -1079470 + 177.82T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta G_2^\ominus = -1679880 + 321.79T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta G_3^\ominus = -935120 + 173.85T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$



$$\Delta G_4^\ominus = -1481140 + 244.18T, \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

由式(1)~(4)计算可知,锆比钛具有更强的与

氧结合的能力,且在 829°C 以上温度,锆的还原性要大于铝. 热输入较大时, $1320 \sim 800^\circ\text{C}$ 温度区间停留时间较长,溶质元素易于扩散,导致夹杂物的长大,即 Ostwald 粗化过程. 同时,游离态氧通过扩散与锆结合,也会导致 ZrO_2 重新析出.

为了进一步研究含锆夹杂物的形核长大方式,对 $T_{8/5}$ 为 100 s 下(图 4(c)) 夹杂物及其周边进行面扫描,各元素分布如图 6 所示. 可见,锆以 ZrO_2 的形式存在,在钢的冶炼及后续焊接热循环过程中, ZrO_2 先析出,且因其密度较大,在钢液中难以上浮而残留在钢中,为随后的钛氧化物提供形核核心,因而也有利于钢中细小夹杂物的弥散分布^[6]. ZrO_2 作为夹杂

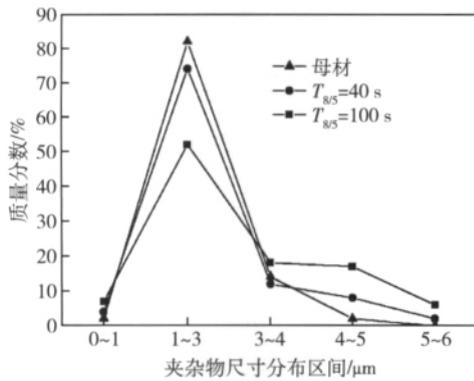


图 5 2# 含锆钢母材及不同 $T_{8/5}$ 下粗晶热影响区含锆复合夹杂物统计分布

Fig. 5 Statistical distribution of the implex inclusions containing zirconium in the base metal and the CGHAZ in Steel 2# under different $T_{8/5}$

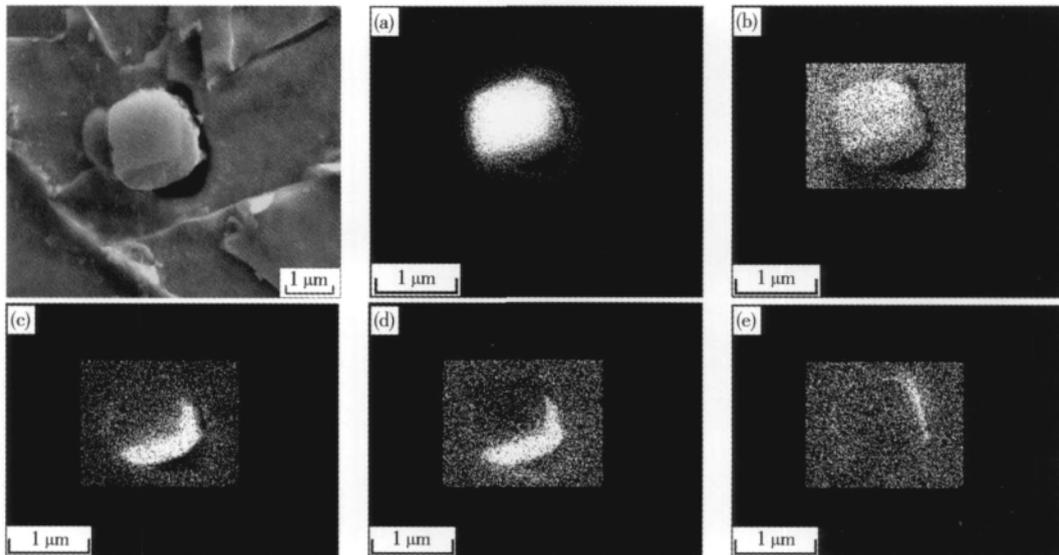


图 6 含锆夹杂物上各元素分布: (a) Zr; (b) O; (c) S; (d) Mn; (e) Ti

Fig. 6 Element distribution of the inclusions containing zirconium: (a) Zr; (b) O; (c) S; (d) Mn; (e) Ti

3 结论

(1) 添加质量分数 0.01% 的锆元素后, 含钛质量分数为 0.01% 的 F40 级船板钢抗大热输入焊接性能大幅提高, 在 $T_{8/5}$ 为 20 ~ 120 s 范围内, 粗晶热影响区韧性均优于未加锆的对比钢, $T_{8/5}$ 为 100 s 时, $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 冲击功可达 238 J.

(2) 含锆钢中存在大量 1 ~ 3 μm 尺寸范围的锆-钛复合夹杂物, 且在不同焊接条件下, 该钢组织中针状铁素体的比例明显高于不含锆钢板, 一定条件下含锆复合夹杂物起到有效诱导针状铁素体形核的作用.

(3) 随着 $T_{8/5}$ 增大, 含锆钢中存在原有含锆复合夹杂物尺寸增大和新的细小含锆粒子析出的现象, 导致有利于诱导针状铁素体形核的夹杂物数量

物的核心, Ti-O 化物、MnS 包围着析出并长大, 从而对 MnS 起到球化作用, 减轻条带状 MnS 的不利因素. 随着线输入的增大, 高温停留时间的延长, 含锆夹杂物为更多的析出提供形核点, 同时夹杂物也发生长大.

由图 6 还可以观察到, 夹杂物附着 MnS 区与基体间形成微小的空隙. 这是由于在 300 ~ 850 $^{\circ}\text{C}$, MnS 的线膨胀系数为 $1.81 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 钢的线膨胀系数为 $2.30 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, 夹杂物与基体的线膨胀系数不同, 导致在非金属夹杂物周围存在一定的应力-应变场, 促进空隙的形成. 根据现在有关针状铁素体形核长大理论^[8-9], 应力应变场的存在, 有利于晶内针状铁素体的形核.

呈现非单调减少趋势, 粗晶热影响区冲击韧性随 $T_{8/5}$ 增大呈现一定的规律性.

参 考 文 献

- [1] Sun Z, Huang J H, Zhang H, et al. Microstructures and mechanical properties of joints of microalloyed EH40 ship steel plate with high heat-input welding. *Trans China Weld Inst*, 2008, 29(3): 41
(孙占, 黄继华, 张华, 等. 微合金 EH40 型船板钢大热输入焊接接头组织和力学性能. *焊接学报*, 2008, 29(3): 41)
- [2] Cai F, Su H, Yang C F, et al. Coarse grained region microstructure and properties of high heat input welding DH36 steels. *Trans China Weld Inst*, 2010, 31(12): 25
(柴锋, 苏航, 杨才福, 等. 大热输入焊接 DH36 钢焊接粗晶区组织与性能分析. *焊接学报*, 2010, 31(12): 25)
- [3] Babu S S. The mechanism of acicular ferrite in weld deposites. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 2004, 8: 267

- [4] Shu W, Wang X M, Tang Y P, et al. Influence of oxide inclusions on the microstructure and properties of weld-heat-affected zones in a microalloyed steel. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2010, 32(2): 195
(舒玮, 王学敏, 唐永鹏, 等. 微合金钢中氧化物夹杂对焊接热影响区组织、性能的影响. 北京科技大学学报, 2010, 32(2): 195)
- [5] Wang W, Fu L M. Effect of the inclusion/precipitate size on the intragranular ferrite nucleation. *Acta Metall Sin*, 2008, 44(6): 723
(王巍, 付立铭. 夹杂物/析出相尺寸对晶内铁素体形核的影响. 金属学报, 2008, 44(6): 723)
- [6] Xia W Y, Yang C F, Su H, et al. Effect of zirconium treatment on CGHAZ microstructure and properties of large heat input welding to low alloy steels. *Iron Steel*, 2011, 46(4): 76
(夏文勇, 杨才福, 苏航, 等. 铈处理对低合金钢大线能量焊接粗晶区组织与性能的影响. 钢铁, 2011, 46(4): 76)
- [7] Li W C. *Metallurgical and Materials Physical Chemistry*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2001: 10
(李文超. 冶金与材料物理化学. 北京: 冶金工业出版社, 2001: 10)
- [8] Oh Y J, Lee S Y, Byun J S, et al. Non-metallic inclusions and acicular ferrite in low carbon steel. *Mater Trans JIM*, 2000, 41(12): 1663
- [9] García de Andrés C, Capdevila C, San Martín D, et al. Effect of the microalloying elements on nucleation of allotriomorphic ferrite in medium carbon-manganese steels. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20: 1135