

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C21D 8/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95191983.0

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1060814C

[22] 申请日 1995. 12. 1 [24] 颁证日 2000. 10. 14

[21] 申请号 95191983.0

[30] 优先权

[32] 1994. 12. 6 [33] US [31] 08/349,856

[86] 国际申请 PCT/US95/15725 1995. 12. 1

[87] 国际公布 WO96/17965 英 1996. 6. 13

[85] 进入国家阶段日期 1996. 9. 6

[73] 专利权人 埃克森研究工程公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 J·考 M·J·鲁唐

[56] 参考文献

JP58 - 34131A 1983. 2. 28 C21D8/02

审查员 葛松生

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

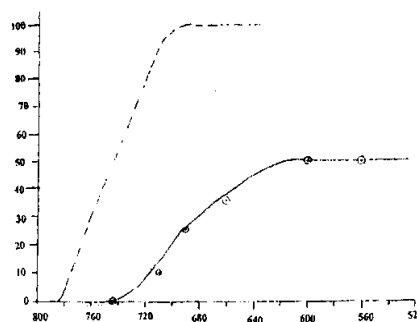
代理人 徐汝巽

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 韧性和焊接性良好的双相钢板的制造方法

[57] 摘要

一种包含铁素体和马氏体/贝氏体相,该铁素体相主要含有钒和铌的碳化物或碳氮化物析出物的高强度钢组合物是通过在高于奥氏体再结晶温度下的第一次轧制,低于奥氏体再结晶温度的第二次轧制;在 A_{r3} 转变点和 500℃ 之间的冷却;及水冷到约 400℃ 以下而制成的。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 韧性和焊接性良好的双相钢板的制造方法，该双相钢板含铁素体和马氏体/贝氏体，而且 1-3% 变形后屈服强度至少为 690MPa，所述方法包括：

(a) 将钢坯加热到足以使全部钒的碳氮化物和铌的碳氮化物基本溶解的温度；

(b) 在奥氏体再结晶的温度范围内，以一个或多个道次将该坯料轧到 30-70% 的第一压下率，从而形成板；

(c) 以一个或多个道次将该板在低于奥氏体再结晶温度而高于 Ar_3 转变温度范围轧到 30-70% 的第二压下率；

(d) 将此进一步压缩的板冷到 Ar_3 转变点和约 500℃ 间的温度；

(e) 将此精轧板水冷到 $\leq 400^\circ\text{C}$ 的温度。

2. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (a) 的温度约为 1150-1250℃。

3. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (d) 的冷却为空冷。

4. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (d) 的冷却进行到该钢的 20-60% (体积) 转变成铁素体相为止。

5. 权利要求 1 的方法，其中步骤 (e) 的冷却以至少 25℃/秒的速度进行。

6. 权利要求 1 的方法，其中将此板形成环状或干线用管材料。

7. 权利要求 6 的方法，其中将此环状或干线用管材料扩张 1-3%。

8. 权利要求 1 的方法，其中该钢的化学成分 (重量%) 为：

0.05-0.12C

0.01-0.50Si

0.40-2.0Mn

0.03-0.12Nb

0.05-0.15V

0.2-0.8Mo

0.015-0.03Ti

0.01-0.03Al

Pcm≤0.24

余量为 Fe.

9. 权利要求 8 的方法，其中钒和铌浓度之和≥0.1%（重量）。

10. 权利要求 9 的方法，其中钒和铌的浓度各自均≥0.04%。

11. 权利要求 10 的方法，其中该钢含 0.3-1.0% 的 Cr。



说明书

韧性和焊接性良好的双相钢板的制造方法

本发明涉及高强度钢及其制造，该钢在建筑物及干线用管（linepipe）的原料方面是有用的。本发明尤其是涉及双相的，高强度钢板的制造，该钢板包含铁素体和马氏体/贝氏体相，其中的微观组织及机械性能在该钢板的整个厚度上是基本均匀的，而且该钢板以良好的韧性及焊接性为特点。本发明尤其是涉及双相、高强度钢的制造方法，该钢以其相容性和通用性而受到制造者的欢迎，而且可以实际可行的方式在此钢中形成其微观组织。

包含铁素体，一种相对软的相和马氏体/贝氏体，一种相对强的相的双相钢是通过在 Ar_3 和 Ar_1 转变点间的温度退火，接着以范围为空冷到水淬的速度冷到室温而生产出来的。所选的退火温度取决于钢的化学成分及所期望的铁素体和马氏体/贝氏体之间的体积关系。

低碳和低合金双相钢的开发有大量文献报导，而且一直是冶金界长期探索的主题，比如有关于“Fundamentals of Dual Phase Steel”及“Formable HSLA and Dual Phase Steels”的会刊、美国专利 4,067,756 和 5,061,325。但，双相钢的应用一直主要集中在汽车工业，在其中，利用这种钢的独特的加工硬化特性来改善压制和冲压操作过程中的汽车钢板的可成形性。结果，双相钢板一直被限于薄板，一般厚度范围为 2-3mm，而且小于 10mm，并且其屈服强度和极限拉伸强度分别为 345-414MPa 和 483-621MPa。还有马氏体/贝氏体相的体积一般占该微观组织的 10-40%，其余为软的铁素体相。进而，限制其广泛应用的一个因素是其对加工条件的很强的敏感性及其可变性，这经常需要精确而严格的温度和为保持其所需性能而作的其它的处理。除看到这些严格的加工条件之外，在现有工艺状态下的这类钢大部分还有性能上的惊人的和急剧的下降。由于这种敏感性，这种钢实际上不能稳定地生产，因此，世界上将其生产限于少数钢厂。

应保持强度和韧性（延展性）间的平衡。比如，当马氏体/贝氏体相以至少约 40%（体积）存在时，则 2% 变形后产生的屈服强度至少约为 690MPa，而当马氏体/贝氏体相至少约为 60%（体积）时，屈服强度至少约为 828MPa。

较好的钢，即有高密度的位错及在铁素体相中有钒和铌的析出物的钢是通过在高于 Ar_3 转变点的温度下精轧压缩，空冷到 Ar_3 转变点与约 500°C 之间，接着急冷到室温而生产出来的。因此，该工艺过程与生产汽车工业用的双相钢的工艺不同，汽车工业用双相板通常厚度为 10mm 或更小，屈服强度为 345 - 414MPa，其中铁素体相中必须无析出物，以保证足够的可成形性。该析出物在铁素体和奥氏体间的移动着的界面上间断地形成。但若有足量的钒或铌，或其二者在小心控制轧制和热处理条件，才可形成此析出物。因此钒和铌是该钢化学成分的关键元素。

图 1 展示了形成的铁素体体积百分数（纵坐标）与开始急冷温度 $^{\circ}\text{C}$ （横坐标）的关系曲线，一般购得的钢的曲线为虚线，本发明的钢的曲线为实线。

图 2 (a) 和 2 (b) 展示了以 A1 工艺条件得到的双相微观组织的扫描电镜照片。图 2a 为接近表面区的照片，而图 2b 是中心（中间厚度）区域的照片。在此 2 图中，灰色区是铁素体相而较浅区是马氏体相。

图 3 展示了铁素体相中直径小于约 $50\text{\AA}$ 更好是约 $10-50\text{\AA}$ 范围内的铈和钒的碳氮化物析出物的透射电镜照片。暗区（左侧）是马氏体相，而亮区（右侧）是铁素体相。

图 4 展示了按本发明生产的 A1 钢的跨在 HAZ 上的硬度（维氏）数据（纵坐标）的曲线（实线）及市售的 X100 干线用管钢的类似曲线（虚线）。本发明的钢在 3 千焦耳/mm 热输入时在 HAZ 强度方面未显示明显下降，而 X100 钢却出现了 HAZ 强度方面约 15% 的明显下降（以维氏硬度标示）。

本发明的钢现在就提供了高强度、优良的焊接性和低温韧性，该

钢包含 (重量%):

C, 0.05-0.12%, 较好为 0.06-0.12%, 更好为 0.08-0.11%,

Si, 0.01-0.50%,

Mn, 0.40-2.0%, 较好为 1.2 - 2.0%, 更好为 1.7-2.0%,

Nb, 0.03-0.12%, 较好为 0.05-0.1%,

V, 0.05-0.15%,

Mo, 0.2-0.8%,

Cr, 0.3-1.0%, 最好用于有氢环境,

Ti, 0.015-0.03%,

Al, 0.01-0.03%,

Pcm $\leq$ 0.24,

余量为 Fe 和不可避免的杂质。

钒和铌浓度之和 $\geq$ 0.1% (重量), 而更好是钒和铌每一种的浓度都 $\geq$ 0.04%。公知污染物 N、P、S 被减至最少, 即使需要一些下文将解释的, 用于产生抑制晶粒生长的氮化钛的氮时也是如此。较好是, N 浓度约为 0.001-0.01% (重量), S 不大于 0.01% (重量), P 不大于 0.01% (重量)。在化学成分方面, 该钢是无硼的, 即无添加的硼, 而硼浓度为 $\leq$ 5ppm, 更好是 <1 ppm。

一般说来, 本发明的材料是这样制成的: 以常规方式形成成分如上的钢坯; 将此钢坯加热到足以溶解基本上全部, 而更好是全部钒的碳氮化物和铌的碳氮化物的温度, 最好是加热到 1150 - 1250℃ 的范围内。这样全部的铌、钒和钼将处于固溶态, 在奥氏体再结晶的温度范围内, 以一个或多个道次将该坯料热轧, 产生第一压下率, 约 30 - 70%, 再在低于奥氏体再结晶温度而高于 A_{r3} 转变点的第二温度范围热轧, 产生第二压下率, 约 30 - 70%; 空冷到 A_{r3} 转变点和约 500℃ 之间的温度, 而且其中 20 - 60% 的奥氏体已转变成铁素体; 以至少 25℃/秒, 更好是 35℃/秒的速度将此坯料水冷至不高于 400℃ 的温度, 借此使之硬化, 其中没有进一步的铁素体转变发生, 而若愿意, 将此轧过的, 用作干线用管材料的高强度钢板空冷到室温。结果, 晶粒尺寸相

当均匀，而且 ≤ 10 微米，更好是 ≤ 5 微米。

高强度钢必然要有各种性能，而这些性能是通过元素和机械加工的结合而产生的。各种合金元素的作用及本发明对其浓度的最佳限度说明于下：

碳化所有钢和焊点中使基体强化，而无论是什么微观组织都如此，若它们足够小而且多，则可通过形成 NbC 和 VC 颗粒，使基体产生沉淀强化。此外，在热轧过程中，NbC 的析出起到阻碍再结晶及抑制晶粒生长的作用，从而提供了使奥氏体晶粒再细化的手段。这就导致了强度和低温韧性二者的改善。碳还促进可硬性，即根据对钢的冷却形成较硬和较强的微观组织的能力。若碳含量小于 0.01%，则这些强化效果将得不到。若碳含量大于 0.12%，则该钢将对现场焊接时的冷裂敏感，而且在焊接时钢板和热影响区（HAZ）中韧性下降。

锰在钢和焊接处中是基体增强剂，而且它还强烈地有助于可硬性。为达到必需的高强度需要最小量的 0.4% 的锰。象碳一样，当过高时它对钢板和焊接处的韧性有害，而且在现场焊接时它还引起冷裂，所以采用上限为 2.0% 的 Mn。这个限度对防止连铸干线用管钢中的强烈的中心线偏析也是必要的，该偏析是引起氢诱导的开裂（HIC）的一个因素。

硅一直是为脱氧而加于钢中的，而且在这种作用方面至少需要 0.01%。更大量的 Si 对 HAZ 韧性有有害的作用，当 Si 以超过 0.5% 存在时，HAZ 韧性被降低到不希望的程度。

铌被加进来促进该钢轧后微观组织的晶粒再细化，这改善了强度和韧性。碳化铌析出物在热轧过程中起到阻碍再结晶及抑制晶粒长大的作用，借此提供了使奥氏体晶粒再细化的手段。通过形成 NbC 析出物，它将在回火时提供附加的增强作用。但过多的铌将有害于焊接性和 HAZ 韧性，所以采用最多为 0.12% 的铌。

当少量加钛时，它对形成钢的 TiN 颗粒是有效的，这使得该钢轧后组织和 HAZ 中的晶粒尺寸细化，因此，韧性得以改善。钛以这样的量加入：即使 Ti/N 比在 2.0-3.4 的范围中。过量的 Ti 将因形成较粗的



TiN 或 TiC 颗粒而恶化该钢及焊接处的韧性，Ti 含量低于 0.002% 则不能产生足够细的晶粒尺寸，而超过 0.04% 则引起韧性的恶化。

为了脱氧而将铝加入这些钢中。为此至少需要 0.002% 的 Al。若 Al 含量过高，即高于约 0.05%，则有形成 Al_2O_3 夹杂物的倾向，这对该钢及其 HAZ 的韧性是有害的。

通过在回火时在钢中，和通过焊后冷却在其 HAZ 中形成细的 VC 颗粒而产生沉淀强化所以加钒。当在溶解态时，钒强有力地促进该钢的可硬性。因此钒对保持高强度钢中的 HAZ 强度将是有效的。由于过量的钒有助于引起现场焊接时的冷裂而且还恶化该钢及其 HAZ 的韧性，所以其上限为 0.15%。借助直径 $\leq 50 \text{ \AA}$ ，更好是 10 - 50 $\text{\AA}$ 的碳氮化钒颗粒的相间析出，钒还是对共析铁素体的强的增强剂。

钼在直接淬火时提高钢的可硬性，从而产生强的基体微观组织，而且它还在重加热时通过形成 Mo_2C 和 NbMo 颗粒产生沉淀强化。过量的钼有助于引起现场焊接时的冷裂，而且还恶化该钢及其 HAZ 的韧性，所以规定 0.8% 的最大值。

铬也在直接淬火时提高可硬性。它改善耐蚀和抗 HIC 性能。尤其是为通过在钢的表面上形成富含 Cr_2O_3 的氧化物膜以防止氢的侵入，它是优选的。与钼一样，过量的铬有助于现场焊接时引起冷裂，而且还恶化该钢及其 HAZ 的韧性，所以采用最多 1.0% 的 Cr。

在炼钢时无法防止氮进入和停留于钢中。在此钢中，少量氮对形成细的 TiN 颗粒是有益的，这种颗粒防止晶粒在热轧时长大，借此促进该轧过的钢及其 HAZ 中的晶粒细化。为提供必要的 TiN 体积份额，至少需 0.001% 的 N。但过多的 N 恶化该钢及其 HAZ 的韧性，所以采用 0.01% 的最大 N 量。

形变热加工的目的是双重的：产生细的，扁平的奥氏体晶粒及引起在该两相中高密度的位错及剪切带。

通过在高于和低于奥氏体再结晶温度，但总是高于 Ar_3 的温度下的大力轧制满足了第一目的。高于此再结晶温度的轧制连续使奥氏体晶粒变细，而低于此再结晶温度的轧制则使奥氏体晶粒变得扁平。因

此，冷却到低于 Ar_3 （奥氏体开始向铁素体转变）导致奥氏体和铁素体的细分散的混合物形成，而快速冷却到低于 Ar_1 则得到细分散的铁素体和马氏体/贝氏体混合物。

通过在 Ar_1 和 Ar_3 间的温度下的扁平奥氏体的第三次轧制压缩，其中 20-60% 的此奥氏体已转变成铁素体，从而满足了此第二目的。

按本发明实施的形变热加工对于导致连续相的所希望的细分布是重要的。

确定奥氏体再结晶和奥氏体不再结晶的范围间的界限的温度取决于轧前加热温度、碳浓度、铌浓度和各轧制道次中的压下量。通过实验或模型计算都很容易确定每种钢的这一温度。

干线用管用板材通过公知的 U-O-E 法形成，按该法将板材作成 U 形，再形成 O 形，然后将此 O 形扩张 1-3%。

伴随有加工硬化效应的成形和扩张导致了该干线用管的最高强度。

下列实施例说明本文所述的发明。

将 500 磅的，有以下化学成分的炉料进行真空感应熔炼，铸成锭，锻成 4 英寸厚的扁坯，于 1240℃ 加热 2 小时然后按表 2 中的程序热轧。

表 1

化学成分（重量%）						
C	Mn	Si	Mo	Cr	Nb	
0.090	1.84	0.12	0.40	0.61	0.083	
V	Ti	Al	S	P	N(ppm)	Pcm
0.081	0.023	0.025	0.004	0.005	40	0.24

设计炉料和形变热加工，以便就强的碳氮化物形成体，尤其是铌和钒的碳氮化物而言，达到如下平衡：

- 在淬火之前，约 1/3 的这些化合物在奥氏体中析出，这些析出物起到阻止再结晶发生和钉扎奥氏体晶粒的作用，导致在奥氏体发生转变之前，均能保持细的晶粒状态。
- 在奥氏体到铁素体转变过程中，约 1/3 的这些化合物析出在晶

间或亚临界区域，这些析出物起到增强铁素体相的作用。

• 约 1/3 的这些化合物仍处于固溶状态，以便在 HAZ 中析出，并改善和避免在其它钢中见到的软化现象。

对 100mm 见方的起始锻造扁坯按如下形变热轧制程序进行热轧：

表 2

开始厚度：100mm

重加热温度：1240℃

重加热时间：2 小时

道次	各道次后的厚度 mm	温度℃
0	100	1240
1	85	1104
2	70	1082
3	57	1060
- - - - - 延迟（轧制件卷边）（1） - - - - -		
4	47	899
5	38	866
6	32	852
7	25	829
- - - - - 延迟（轧制件卷边） - - - - -		
8	20	750

（1）延迟相当于空冷，一般约为 1℃/秒。

为改变铁素体及其它的奥氏体分解产物的量，从如表 3 所述的各种精轧温度进行淬火。

表 3

精轧和冷却参数

工艺代号	精轧温度 ℃	精轧后的厚 度 mm	开始淬火温度℃	% 铁素体	% 马氏体
A1	830	25	560*	50	50
A2	800	25	600*	35	65
A3	800	25	600*	50	50

*精轧后于室温空冷到这些温度。

该铁素体相包括先共析的（或“残余的”铁素体）和共析的（或“转变的”铁素体），而且表示总的铁素体的体积份额。

定量金相分析被用来探索作为精轧温度的函数的已转变的奥氏体量，以此进行淬火，并且这一数据已标绘于图 1 中的曲线上及归纳于表 3 中。

自精轧温度进行的急冷速度应在 20 - 100℃/秒，更好是在 30 - 40℃/秒的范围内，以便在厚度超过 20mm 的厚截面中产生所需的双相微观组织。

如从图 1 所见，发现了：当淬火开始温度从 660℃ 降至 560℃ 时，无论在哪里，奥氏体转变总在 35 - 50% 之间。还有，当淬火开始温度更低，该钢无任何进一步的转变，即总是停在约 50%。

因为有高的体积百分比的第二相，或马氏体/贝氏体相的钢通常以很差的延展性和韧性为特点，所以本发明的钢在保持足够的延展性，以便能按 UOE 工艺进行成形的扩张方面是令人瞩目的。通过将微观组织单元如马氏体晶粒束的有效尺寸维持在 10 微米以下及维持这种晶粒束中的每个晶粒小于 1 微米而保持延展性。图 2，扫描电镜（SEM）显微照片展示了加工条件 A1 的，含铁素体和马氏体的双相微观组织。在所有的双相钢中都观察到整个板厚的微观组织的均匀性。

图 3 展示透射电镜显微照片，它示出了 A1 钢中的铁素体区中的非常精细分散的相间析出物。通常在靠近界面的第二相处看到共析铁素体，它均匀地分布在试样中，而且其体积份额随该钢开始淬火

的温度降低而增加。

本发明的主要发现在于发现了奥氏体相在 50% 转变后对进一步转变是极稳定的。这归因于奥氏体稳定化机理和奥氏体时效效应的结合。

(a) 奥氏体稳定化：在本发明钢中起作用的稳定化机理至少有三种，这有助于解释抑制其进一步向铁素体转变：

(1) 热稳定化：在奥氏体转变过程中将碳从已转变的铁素体相分配到未转变的奥氏体相的强的动力导致一些效应，这一般都归为热稳定化。这种机理可导致 C 在奥氏体中的一般的富集，而特别是在奥氏体/铁素体界面出现 C 浓度峰值，这就阻碍了进一步的局部转变。进而，C 还以一种加强的方式偏析，从而导致在转变前端的位错，这就阻碍了这种前端并使转变在原地固定。

(2) 浓度峰值：C 和其它的强奥氏体稳定剂，如 Mn 在奥氏体转变过程中被驱使到保留的奥氏体中。但由于缓慢的扩散和缺少足够的时间，所以这种分配的明显的均匀化并未出现，结果导致了在奥氏体转变前端的 C 和 Mn 的浓度峰值。这局部地增强了该钢的可硬性，从而导致了稳定化。在转变区中普遍的缺少将通过消除均匀化的可能性而有助于这种过程。

(3) 化学稳定化：由于该钢中有大量的 Mn 和存在 Mn 带，所以保持未转变的奥氏体区也是一种有较高 Mn 的区，借此增强了该区的可硬性，使之比整个合金的可硬性高得多。就所用的冷却速度和形变热加工而言，这可导致奥氏体向铁素体转变的稳定性。

(b) 奥氏体时效：这被认为是本发明钢中的主要因素。如果象用本发明的钢的情况那样，奥氏体相有高量的，以过饱和态溶于固溶体中的 Nb 和 V，而且若此奥氏体的转变温度足够低，那么此过量的 Nb 和 V 可导致析出/先析出现象。此先析出可包括一般奥氏体中和的，特别是，在转变处的位错气团，这能阻碍此转变前端，使奥氏体进一步转变稳定化。

表 4 示出了按 A1, A2, 和 A3 处理的合金的室温拉伸数据。

表 4

工艺 代号	%铁素体/ %马氏体(1)	方向	拉伸强度 (MPa)(2)	0.2%屈服 强度(MPa)	2%变形后的屈 服强度(MPa)	%总延 伸率
A1	50/50	横	960	759	897	15
A2	35/65	纵	980	593	911	20
		横	973	628	911	15
A3	50/50	纵	966	593	904	20
		横	938	580	897	16

(1) 包括少量贝氏和残余奥氏体

(2) ASTM 规定 E8

形成管时的 2% 延伸后的屈服强度将满足至少 690MPa, 更好是至少 897MPa 的最小所需强度, 这是因为这些微观组织的优越的加工硬化特性的缘故。

表 5 展示了于 -40℃ 在按 A1 和 A2 条件处理的合金的纵向 (L-T) 和横向 (T) 试样上完成的 Charpy-V-Notch 冲击韧性 (ASTM 规定 E-23)。

表 5

工艺代号	方向	冲击功 (焦耳)
A1	L-T	145
	T	50
A2	L-T	148
	T	50

记录在上表中的冲击功表明了本发明钢的优越的韧性。

本发明的关键方面在于一种良好可焊性的高强度钢, 而且它是一种有优良抗 HAZ 软化的钢。进行实验室单焊缝试验, 以便观察冷敏感性及 HAZ 软化。图 4 代表本发明钢数据的例子。此曲线生动地说明了, 与现有技术的钢, 如市售的 X100 干线用管钢相反, 本发明的双相钢在 HAZ 中没有明显的和可测出的软化, 而 X100, 与基体金属相比,

则示出了 15% 的软化。遵循本发明，HAZ 的强度至少为基体金属强度的 95%，而更好是 98%。当焊接热输入范围为 1-5 千焦耳/mm 时得到此强度。

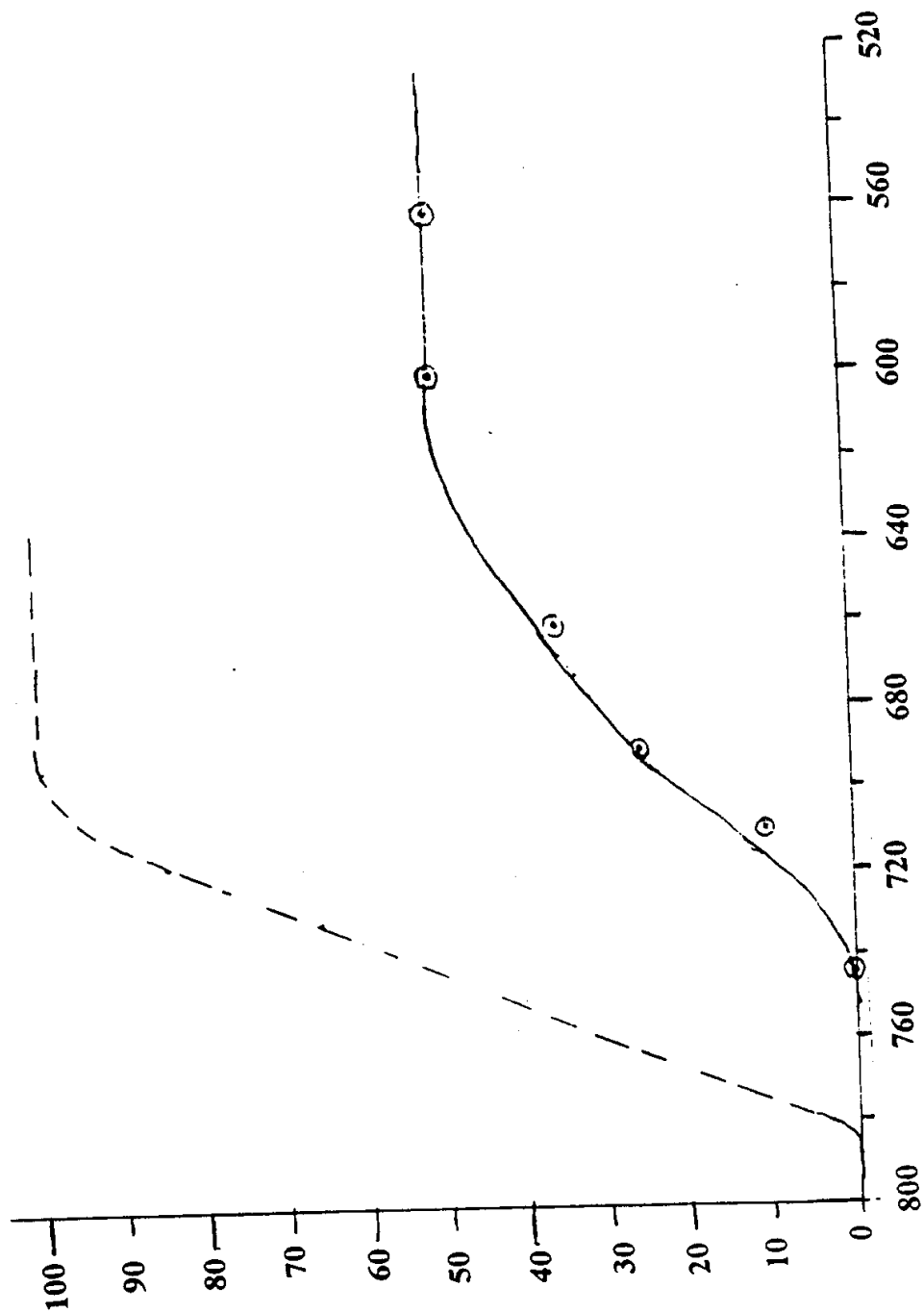


图 1

图 2(a)



图 2(b)

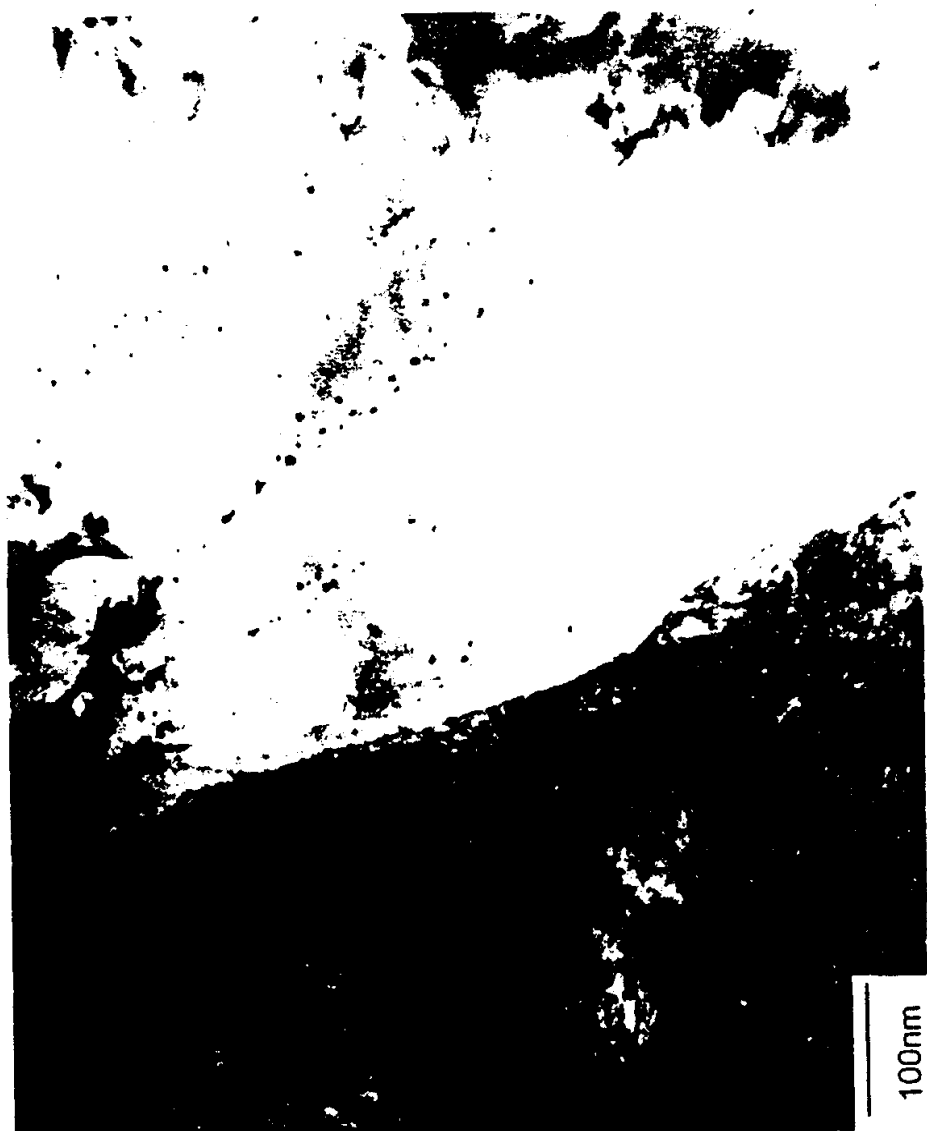


图 3

