

# 铌钒微合金化对风电法兰用 Q345E 钢析出相的影响\*

李 杰, 王国梁, 夏云进, 孔 辉

(安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002)

**摘要** 采用 Thermo-Calc 热力学计算软件, 对铌钒微合金化风电法兰用 Q345E 钢在 400~1600 °C 存在的平衡析出相以及铌、钒在奥氏体相中的固溶规律进行了计算, 并探讨了碳、氮、铌、钒元素含量变化对析出相的影响。结果表明: 风电法兰用 Q345E 钢在 400~1600 °C 存在的主要平衡析出相为 MnS、AlN、MX#1(富含铌)、MX#2(富含钒)和  $M_7C_3$  相; MX#1 相的主要组成元素为铌、碳、氮和少量的钒、铬, MX#2 相的主要组成元素为钒、碳、铌、氮和少量的铬; MX#1 相析出量和析出温度主要受钢中铌含量的影响, 而受碳、氮、钒含量的影响不大。TEM 分析表明, 风电法兰用 Q345E 钢轧后析出相尺寸变化范围为几纳米到 100 纳米, 大颗粒析出相为近似于立方形的富铌 MX#1 相, 小颗粒析出相是球形或椭圆形的富钒 MX#2 相, 这同热力学计算所得的 MX#1 相和 MX#2 相成分与析出温度基本吻合。

**关键词** Q345E Thermo-Calc 铌钒微合金化 析出相

**中图分类号:** TG113.12; TF701

**文献标识码:** A

## Effect of Nb and V Micro-alloying on the Precipitation Phases in Q345E for Wind-electron Flange

LI Jie, WANG Guoliang, XIA Yunjin, KONG Hui

(School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan 243002)

**Abstract** Equilibrium precipitation phases of Nb-V micro-alloying Q345E steel for wind-electron flange in the temperature range of 400—1600 °C and Nb-V dissolved in austenite were calculated by thermodynamic software Thermo-Calc. Effects of C-N-Nb-V alloying elements on these equilibrium precipitation phases were also discussed. Results showed that main equilibrium precipitation phases in Q345E steel for wind-electron flange at the temperature of 400—1600 °C were MnS, AlN, MX#1 (Nb-rich), MX#2 (V-rich) and  $M_7C_3$ . Main composition elements of the MX#1 phase were Nb-C-N and a few V-Cr. V-C-Nb-N and a few Cr were composed of main composition elements for MX#2 phase. Precipitation amount and temperature of MX#1 phase were mainly effected by the content of Nb and had little effect of the C-N-V content. TEM analysis showed that the size of precipitation phases in the rolled wind-electron flange Q345E steel was in the range of several nanometers to more than 100 nm. Large precipitation particles were Nb-rich MX#1 phase with the cubic shape, small precipitation particles were V-rich MX#2 phase with spherical or elliptical, these were basically tallied with the thermodynamic calculation results about phase composition and precipitation temperature of MX#1 and MX#2.

**Key words** Q345E, Thermo-Calc, micro-alloying of Nb and V, precipitation phase

风能作为一种清洁的可再生能源, 越来越受到大家的重视, 风电产业也赢得了历史性发展机遇, 在全球经济危机肆虐的不利环境中逆市上扬。我国的风电设备制造业得到迅猛发展, 风电法兰用钢的需求量不断增加。风电法兰必须在野外可靠使用 20 年左右, 经受各种极端恶劣天气和复杂的风力交变载荷, 因此, 要求其应具有优越的抵抗低温冲击的能力。传统 Q345E 钢的性能指标难以满足风电法兰用钢在低温下使用的要求, 因此, 需要微合金化来提高其低温下的强韧性, 以满足风电法兰用钢标准及用户的要求。本实验采

用铌、钒复合微合金工艺, 通过 Thermo-Calc 热力学软件及其铁基数据库对微合金化 Q345E 钢中的平衡析出相以及铌、钒在奥氏体相中的固溶规律进行了计算, 并探讨了铌、钒、碳、氮等元素含量变化对各平衡析出相的影响, 以期对风电法兰用 Q345E 钢的生产做理论指导。

### 1 相平衡热力学计算

#### 1.1 热力学计算模型

风电法兰用 Q345E 钢中的合金元素为铌、钒、锰、碳、氮

\* 国家自然科学基金(51374008); 安徽省自然科学基金(1308085ME62); 教育部科学研究重点项目(211074); 住房和城乡建设部科学技术项目(2012-K4-41)

李杰: 男, 1975 年生, 博士, 副教授, 研究方向为品种钢质量控制与新钢种开发 E-mail: yejinlijie@163.com

等,在 400~1600 °C 温度范围内可能存在的相包括体心结构相(bcc)、面心结构相(fcc)、碳化物  $M_7C_3$  相,以及碳氮化物 MX # 1(富含铌)、MX # 2(富含钒)、MnS 和 AlN 相等。

bcc 相和 fcc 相的吉布斯自由能采用 Hillert 和 Staffansson 提出的双亚点阵模型(即金属和间隙原子 2 个亚点阵模型)来描述。其结构表达式为<sup>[1]</sup>:  $(Fe, M_1, \dots, M_i, V, Nb)_a (C, N, Va\%)_c$ 。其中,  $M_1, \dots, M_i$  为钢中的其他合金元素, Va 为空位, % 表示点阵中的主要组元,  $a=1$  及  $c=3$  为 bcc 相,  $a=1$  及  $c=1$  为 fcc 相, 第 1 个亚点阵为正常的阵点位置, 第 2 个亚点阵为正常阵点构成的八面体间隙<sup>[2]</sup>。Fe、 $M_1, \dots, M_i$  和 V、Nb 等金属元素在金属亚点阵上可彼此替代, C、N 等元素在空位间隙亚点阵上可彼此替代, 化合物相与此类似。

碳化物  $M_7C_3$  采用三亚点阵模型来描述。碳氮化物 MX 与 fcc 相中的元素占据相同的晶格, 可以用相同的模型描述<sup>[3]</sup>, 只是在第 2 个亚点阵中的主要组元为碳或氮; 而 AlN 相为严格计量比化合物, 其化学成分与晶体结构中不同原子所占据的晶格点的比例相符。

### 1.2 合金体系设定

在进行热力学计算时, 合金体系物质的量为 1 mol, 参考状态温度为 298.15 K, 压强为  $10^5$  Pa; 温度以摄氏温度(°C)输入, 合金体系各组元按质量分数输入, 数据库选用 TCFE3。用 Thermo-Calc 热力学软件分析风电法兰用 Q345E 钢(基础成分如表 1(质量分数, %)所示)在 400~1600 °C 范围内可能存在的平衡析出相及其成分, 并针对基础成分同时考虑冶炼成分的波动来研究碳、铌、钒、氮对各析出相的影响规律, 以模拟实际冶金过程中的质量控制问题。合金含量变化为(质量分数, %): C 0.15-0.17-0.20、Nb 0.014-0.024-0.034、V 0.025-0.032-0.042、N 0.005-0.007-0.009。

表 1 Q345E 基础钢化学成分

Table 1 Basic chemical composition of Q345E steel

钢种	C	Si	Mn	S	Als
Q345E	0.16	0.22	1.37	0.001	0.022
Q345E(添加 Nb、V)	0.17	0.24	1.39	0.001	0.025
钢种	V	Nb	Cr	N	
Q345E			0.046	0.006	
Q345E(添加 Nb、V)	0.032	0.024	0.052	0.007	

## 2 计算结果与分析

### 2.1 热力学平衡相

经 Thermo-Calc 计算得出的风电法兰用 Q345E 钢中平衡析出相的类型与摩尔分数随温度的变化如图 1(其中, (a) 未添加铌、钒; (b) 添加铌、钒)所示。由图 1 可看出, 在 400~1600 °C 范围内, 未添加铌、钒的 Q345E 钢的主要平衡析出相为 MnS、AlN 和  $M_7C_3$  相; MnS 析出温度最高, AlN 次之,  $M_7C_3$  析出温度最低; MnS 和 AlN 主要是从奥氏体中析出,  $M_7C_3$  是从铁素体中析出。添加铌、钒的 Q345E 钢的主要平衡析出相为 MnS、AlN、MX # 1(富含铌)、MX # 2(富含钒)和

$M_7C_3$  相; 碳化物以  $M_7C_3$  型为主, MX # 1(高温稳定相, 在 1150 °C 以上才全部溶解)和 MX # 2 相的含量相对较少。

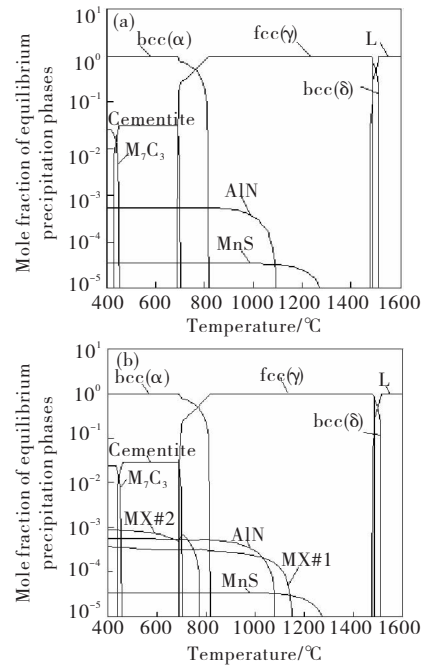


图 1 Q345E 钢中平衡相与温度的关系

Fig. 1 Relation between temperature and equilibrium phases in Q345E steel

未添加铌、钒的 Q345E 钢, 在 700 °C 以下时, 主要以  $\alpha$  铁素体为主; 当温度高于 700 °C 时, 开始发生  $\alpha$  铁素体向奥氏体的转变, 当温度达到 820 °C 时, 转变彻底完成。当温度为 400 °C 时, Q345E 钢平衡析出相  $M_7C_3$  的量达到峰值; 进一步升高温度到 430 °C 时,  $M_7C_3$  析出相的数量开始急剧下降; 当温度升至 450 °C 时,  $M_7C_3$  析出相几乎完全消失, 这也表明  $M_7C_3$  相主要在  $\alpha$  铁素体区域析出。当温度在 400~900 °C 之间变化时, AlN 析出相的数量无明显变化; 当温度升高到 900 °C 以上时, 随温度升高, AlN 析出相的数量呈缓慢下降趋势; 当温度达到 1100 °C 时, AlN 析出相全部溶于奥氏体。而 MnS 析出相的数量在 400~1030 °C 无明显变化; 从 1030 °C 开始, 随着温度的升高, MnS 析出相的数量呈缓慢下降趋势; 当温度升至 1280 °C 时, MnS 相全部溶于奥氏体中; 可见, MnS 主要在 1030~1280 °C 析出, 即在奥氏体区析出。

添加铌、钒的 Q345E 钢中,  $M_7C_3$ 、AlN 和 MnS 相的析出规律与未添加的基本一致, 但由于添加了铌和钒, 其析出相中增加了 MX # 1(富含铌)、MX # 2(富含钒)相。400~1000 °C 时, MX # 1 析出相的数量无明显变化, 其摩尔分数维持在  $6.75 \times 10^{-4}$ ; 自 1000 °C 开始, MX # 1 析出相开始减少, 至 1150 °C 时全部溶于奥氏体中, 这说明 MX # 1 相也是比较稳定的高温相, 且在相同温度下, MX # 1 相的含量略低于 AlN 相。400~600 °C 时, MX # 2 析出相的数量也无明显变化(其摩尔分数维持在  $9.5 \times 10^{-4}$ ), 自 600 °C 开始, MX # 2 析出相开始缓慢减少, 至 700 °C ( $\alpha$  铁素体向奥氏体转变温度)时下降到最低值, 到 780 °C 时全部溶于奥氏体中, 可见, MX # 2 析

出相是低温稳定相,在铁素体-奥氏体两相区开始析出。

## 2.2 平衡相的合金元素组成

由 2.1 热力学计算可知,400~1600 °C 范围内,风电法兰用 Q345E 钢的主要平衡析出相为  $M_7C_3$ 、AlN、MX # 1、MX # 2 相。对于 MX 相而言,由于铌、钒与间隙原子碳和氮化合,可生成非化学计量比的碳氮化物,根据钢中碳、氮含量的不同,常形成富碳或富氮的碳氮化物<sup>[4]</sup>。图 2 为风电法兰用 Q345E 钢中 MX # 1 与 MX # 2 相的元素组成。

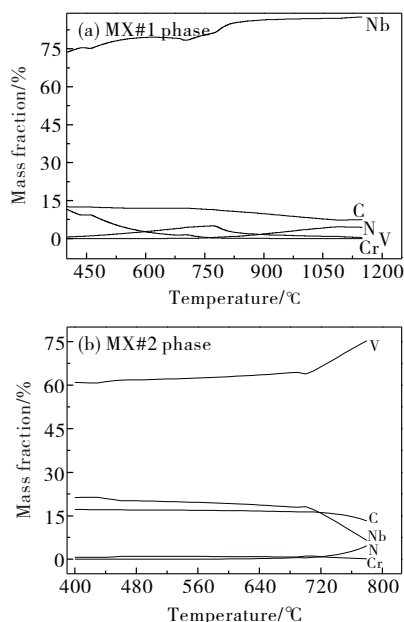


图 2 低温法兰用 Q345E 钢中 MX # 1 与 MX # 2 相的元素组成  
Fig. 2 Contents of chemical elements in MX # 1 and MX # 2 of Q345E low temperature steel for flange

由图 2(a)可以看出, MX # 1 相主要组成元素为铌、碳、氮和少量的钒、铬;在开始析出温度 1150 °C 时, MX # 1 相中铌、碳、氮、钒、铬各元素的质量分数分别为 87.52%、7.46%、4.45%、0.42% 和 0.017%,之后随着温度的降低,其中的铌、氮含量逐渐减少,碳、铬含量逐渐增多,钒含量变化不大。由图 2(b)可以看出, MX # 2 相主要组成元素为钒、碳、铌、氮和少量的铬;在开始析出温度 780 °C 时, MX # 2 相中钒、碳、铌、氮、铬各元素的质量分数分别为 75.34%、13.23%、6.53%、4.70% 和 0.20%;在 700~780 °C 范围内,随着温度的降低,其中的钒、氮含量显著减少,碳、铌含量显著增多,铬含量变化不大;温度低于 700 °C 时,随温度的进一步降低, MX # 2 相中各元素含量变化不大。可见,从高温至低温冷却时,风电法兰用 Q345E 钢中首先析出的是富含铌的碳氮化物(MX # 1 相);随着温度的降低,富含钒的碳氮化物(MX # 2 相)才逐渐析出。

## 2.3 铌、钒在奥氏体中的固溶规律

一般而言,钢中添加微合金元素对晶粒度、位错密度以及奥氏体( $\gamma$ )、铁素体( $\alpha$ )相变速率等都会产生影响<sup>[5]</sup>。铌、钒元素的固溶和析出,对奥氏体相的成分、相变分解有强烈调控作用<sup>[6,7]</sup>,弥散析出的碳氮化物还具有显著的沉淀强化和细晶强化作用,因此,有必要对铌、钒在奥氏体中的固溶规

律进行研究,以便进一步了解铌、钒碳氮化物的析出过程。图 3 为风电法兰用 Q345E 钢中铌、钒元素在奥氏体中的固溶规律变化曲线。

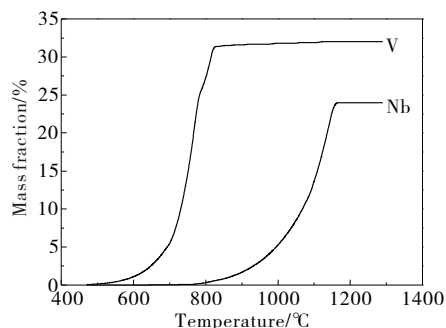


图 3 铌、钒元素在奥氏体中的固溶规律  
Fig. 3 Solid solution rules of Nb and V in austenite

由图 3 可以看出,风电法兰用 Q345E 钢中铌、钒的平衡固溶温度分别为 1150 °C 和 780 °C;当温度高于 1150 °C 时,铌、钒元素完全固溶于奥氏体,在此温度下,无铌、钒的碳氮化物的析出。当温度低于 1150 °C 时,铌在奥氏体中出现过饱和,且随温度的降低,铌在奥氏体中的溶解度急剧降低,温度降至 800 °C 左右时,铌在奥氏体中的固溶度几乎为零。而钒在温度高于 780 °C 时仍然完全固溶于奥氏体之中,之后随温度的降低,其在奥氏体中的溶解度急剧降低,当温度降至 500 °C 左右时,钒在奥氏体中的固溶度几乎为零。

## 2.4 合金元素对平衡相的影响

风电法兰用 Q345E 钢是在传统 Q345 钢的基础上通过添加微合金化元素来提高其强韧性,采用铌钒复合微合金化,其细小弥散分布的析出相 MX 可起到细晶强化和沉淀强化作用,而合金元素含量的变化对风电法兰用 Q345E 钢平衡析出相的析出规律影响较大,因此,有必要研究合金元素的变化与平衡析出相 MX 之间的关系。

下面以 Q345E 钢作为基础成分,同时考虑冶金成分的波动,研究 MX 相主要组成元素 C (0.15-0.17-0.20)、Nb (0.014-0.024-0.034)、V (0.025-0.032-0.042)、N (0.005-0.007-0.009)(质量分数,%)的变化对其析出规律的影响,计算结果如图 4 所示。

由图 4 可以看出,虽然碳、氮是 MX 析出相的主要组成元素,但其含量变化对 MX # 1 相的析出温度和析出量均无显著影响。随着钢中钒添加量的增加,从高温冷却到 400 °C 时, MX # 1 相的平衡析出量和开始析出温度没有发生明显改变;这主要是因为 MX # 1 相为富含铌的碳氮化物相,钒含量很少,因而钒添加量的变化对 MX # 1 相影响不大,其只会显著影响 MX # 2 相的析出温度和析出量。

MX # 1 相析出量和析出温度主要受铌元素含量的影响。当铌添加量由 0.014% 增至 0.034% 时, MX # 1 相开始析出温度也由 1105 °C 升高至 1180 °C;在  $\gamma$  开始转变点(780 °C)之前,随温度的降低, MX # 1 相析出量显著增加,之后随着温度进一步降低, MX # 1 相析出量增加不再显著,这主要是因为 MX # 1 相在奥氏体转变前几乎全部析出,转变后铁

素体中固溶的 MX#1 相很少,所以随温度进一步降低, MX#1 相的析出量变化不大。从高温到 400 °C 的冷却过程中,

MX#1 相的平衡析出量由  $2.1 \times 10^{-3}$  mol 增至  $5.2 \times 10^{-3}$  mol,增加了 147.62%。

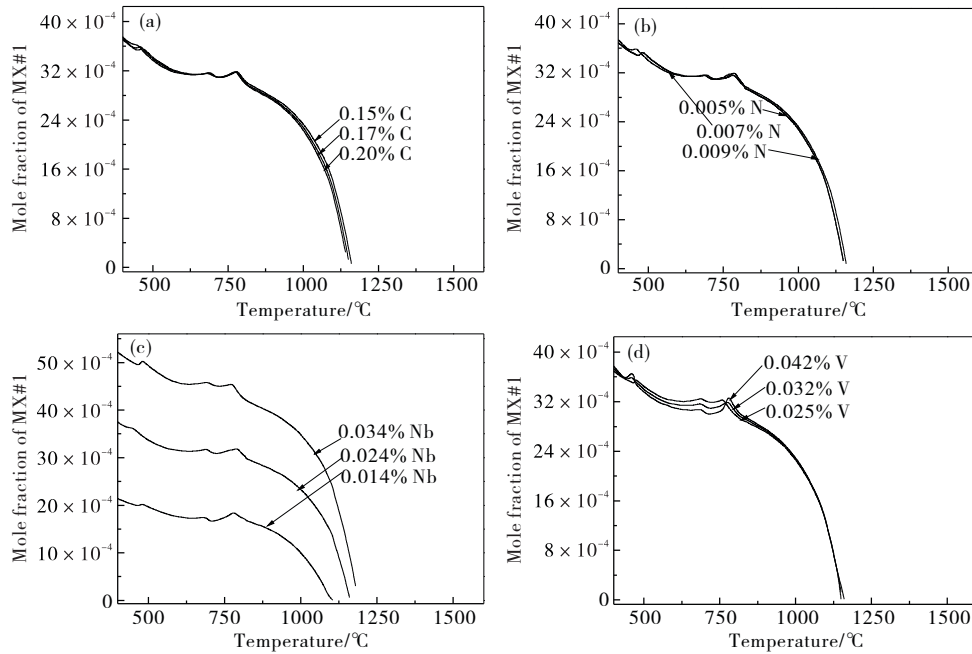


图 4 合金元素对 MX#1 相的影响

Fig. 4 Effects of alloy elements on MX#1 phases

2.5 微合金化风电法兰用 Q345E 钢中析出相的 TEM 分析

虽然微合金碳氮化物在形变奥氏体中沉淀析出时会发生超平衡析出现象<sup>[8]</sup>,但其实际析出量最终是趋于平衡析出量,所以热力学计算结果具有一定的指导意义。为了进一步验证之前热力学计算对碳氮化物析出相(MX#1 相和 MX#2 相)类型的推断,采用喷碳萃取复型法制作透射电镜(TEM)复型试样,在 JEM-2100F 场发射透射电镜下,对铌钒复合微合金化风电法兰用 Q345E 钢轧后碳氮化物析出相进行观察与分析。

图 5 为 TEM 下观察到的铌钒复合微合金化风电法兰用 Q345E 钢中碳氮化物析出相形貌及能谱分析结果。由图 5 可以看出,复合微合金化的风电法兰用 Q345E 钢中存在大量近似方形或球形的析出颗粒,根据析出相尺寸和形貌,可将其分为两类,第一类析出物尺寸约为 100 nm,其形态多近似于方形,从能谱分析可以看出其中的 Nb/V 比较大(如图 5 中析出物 B 的 Nb、V 的质量分数比为 200),是富含 Nb 的 MX#1 相,其成分与计算值基本相同;第二类析出物尺寸在 10 nm 以下,这类细小析出相形貌多为球形或椭圆形,从能谱分析可以看出这类析出物的 Nb/V 比较小(如图 5 中析出物 A 的 Nb、V 的质量分数比为 0.07),是富含 V 的 MX#2 相,其成分也与计算值基本相同。两类析出物形貌的差别是由于在奥氏体中析出碳氮化物时,界面能的作用显著,析出物基本保持球形;当界面能的作用不占主导地位,析出相质点充分长大之后,界面能的作用就越来越小,且这时界面上的台阶处将成为新扩散来的原子的最佳附着反应位置,这时析出相将逐步转变为立方体,只有在高温下已存在的质点才

可能长大且界面能较大的析出相较为容易变为立方体<sup>[9]</sup>。通过热力学计算结果可知,在铌、钒复合微合金化风电法兰用 Q345E 钢中富含铌的 MX#1 相析出温度高,析出后会逐步由球形向立方形转变,即大尺寸的析出相多为立方形;而富含钒的 MX#2 相析出温度较低,保持了球形或椭圆形,即小尺寸析出相多为球形或椭圆形。

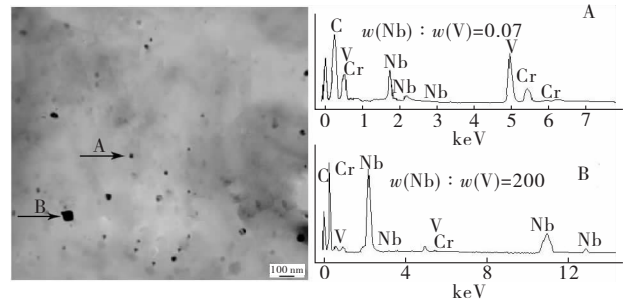


图 5 微合金化 Q345E 钢中析出相的形貌及能谱分析  
Fig. 5 Morphology and energy spectrum analysis of precipitation in Nb-V micro-alloying Q345E steel

3 结论

(1)在 400~1600 °C 范围内,添加铌、钒的风电法兰用 Q345E 钢的主要平衡析出相为 MnS、AlN、MX#1(富含铌)、MX#2(富含钒)和  $M_7C_3$  相;碳化物以  $M_7C_3$  型为主, MX#1 和 MX#2 相的含量相对较少, MX#1 相是一种高温稳定相,在 1150 °C 以上时才全部溶解; MX#2 析出相是低温稳定相,主要在铁素体-奥氏体两相区析出。

(2)MX#1 相的主要组成元素为铌、碳、氮和少量的钒、

铬, MX#2 相的主要组成元素为钒、碳、铌、氮和少量的铬; MX#1 相析出量和析出温度主要受铌含量的影响, 其受碳、氮、钒含量的影响不大, 当铌的质量分数由 0.014% 增至 0.034% 时, MX#1 相开始析出温度由 1105 °C 升高到 1180 °C, 析出量也显著增加。

(3) 风电法兰用 Q345E 钢中铌、钒平衡固溶温度分别为 1150 °C 和 780 °C。铌主要在 1150~800 °C 范围内析出, 钒主要在 780~700 °C 范围内析出; 当温度高于 1150 °C 时, 铌、钒元素完全固溶于奥氏体之中。

### 参考文献

- 1 Li Lin, et al. Precipitation of carbonitrides containing V and Nb in steel and their stability [J]. Shanghai Metals, 2005, 27 (2): 1  
李麟, 等. 钢中铌钒碳氮化合物的析出及其稳定性分析[J]. 上海金属, 2005, 27(2): 1
- 2 Hillert M, Stanfansson L I. The regular solution model for stoichiometric phases and ionic melts [J]. Acta Chem Scand, 1970, 24(10): 3618
- 3 Liu Z K. Thermodynamic calculations of carbonitrides in microalloyed steel [J]. Scr Mater, 2004, 50(5): 601
- 4 Xu Wencong, Sun Fuyu. The fine structure of Nb and V precipitates in Nb-V steel [J]. Acta Metall Sinica, 1983, 19 (6): 29

徐温崇, 孙福玉. Nb-V 微合金钢中 Nb 与 V 析出相的精细结构 [J]. 金属学报, 1983, 19(6): 29

- 5 Wu Hualin, et al. Effect of Nb on the precipitated phases of MX in switch K2 spring steel [J]. J University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(8): 927  
吴华林, 等. Nb 对转 K2 弹簧钢中 MX 析出相的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(8): 927
- 6 中信微合金化技术中心. 铌: 科学与技术 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- 7 Wu Hualin, et al. Continuous cooling transformation of under-cooled austenite for Nb-V microalloyed spring steel 60Si2CrVAT [J]. J University of Science and Technology Beijing, 2011, 33(12): 1463  
吴华林, 等. Nb-V 复合弹簧钢 60Si2CrVAT 过冷奥氏体连续冷却转变 [J]. 北京科技大学学报, 2011, 33(12): 1463
- 8 Yamamoto S, Ouchi C, Osuka T. The effect of microalloying elements on the recovery and recrystallization in deformed austenite [M] // DeArdo A J, Ratz G A, Wray P J, et al. Thermomechanical processing of microalloyed austenite. Warrendale, 1982: 613
- 9 齐俊杰, 黄运华, 张跃. 微合金化钢 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006

(责任编辑 杨霞)

## 欢迎订阅

# 《纳米与新材料专辑》系列特刊

为了推动我国材料科学与技术的发展,《材料导报》自 2003 年编辑出版《纳米与新材料专辑》系列特刊以来,得到各方面的好评。《纳米与新材料专辑》是在《材料导报》跟踪新材料发展的重点课题的基础上,对一些热门课题更加深入报道,内容涉及各种纳米材料及新材料的研究、产业化进展评述;研究成果、论文报道;应用市场分析;相关企业介绍等,反映了国内相关领域的最新研究成果。《纳米与新材料专辑》系列特刊每年 5 月和 11 月定期出版。

《纳米与新材料专辑》内容丰富、收录文章均为首次见刊的最新论文,反映了国内相关领域的最新研究成果。《纳米与新材料专辑》定价:100 元/册,港、澳、台地区订户每册加收邮寄费 15 元。欢迎订户直接向《材料导报》编辑部订购。

### 订阅册数

订阅每册 100 元 (港、澳、台地区订户每册加收邮寄费 15 元), 共 \_\_\_\_\_ 份, 合计 \_\_\_\_\_ 元

汇款方式  邮局汇款 \_\_\_\_\_  银行汇款 \_\_\_\_\_  汇款日期 \_\_\_\_\_

### 付款资讯

邮局付款及通讯地址

地址: 重庆市渝北区洪湖西路 18 号材料导报社 邮编: 401121  
电话 / 传真: (023)63505701 联系人: 何金洋  
Email: mat-rev@126.com mat-rev@163.com

银行汇款

开户银行: 重庆银行七星岗支行  
户名: 重庆天旭科技信息有限公司  
帐号: 150101040006888