

## 40MnV 钢中微合金元素氮-碳化物的析出行为

索进平

董瀚

(华中科技大学模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

(钢铁研究总院结构材料研究所, 北京 100083)

**摘要** 用 Thermo-calc 和 Dicta 软件对微合金钢 40MnV (%: 0.36 ~ 0.40C, 1.36 ~ 1.40Mn, 0.8 ~ 0.9V, 0.011 ~ 0.016Ti, 0.021 ~ 0.045Al, 0.007 ~ 0.016N) 中的析出相进行计算, 并用电解分析, X-衍射, 透射电镜研究了析出相的成分、形貌和分布。结果表明, 钢中少量的 N 和 Ti 可导致在固液两相区析出尺寸为 50 nm 的粗大 TiN 颗粒。随温度降低, 析出相尺寸逐渐减小到 10 nm 以下, 形状由方形变成圆形, 且析出相中 V 和 C 含量增加, N 和 Ti 含量减少。随着钢中铝含量的增加, VN 析出量减少。

**关键词** 40MnV 微合金钢 Ti N M(C,N) 固液两相区

## Precipitation Behavior of Microalloy Elements Nitride- Carbide in Steel 40MnV

Suo Jinping

(State Key Lab for Die Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Dong Han

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081)

**Abstract** The precipitated phases in microalloy steel 40MnV - 0.36 ~ 0.40C, 1.36 ~ 1.40Mn, 0.55 ~ 0.65Si, 0.8 ~ 0.9V, 0.011 ~ 0.016Ti, 0.021 ~ 0.045Al, 0.007 ~ 0.016N have been calculated by Thermo-calc and Dicta software, and the chemical compositions, morphology and distribution of the precipitated phases were studied by electrolytic analysis, X-ray diffraction analysis and transmission electron microscope examination. The results showed that minor N and Ti in steel led to coarse particle of TiN with size 50 nm precipitated at liquid-solid two phase region. With temperature decreasing, the size of precipitated phases gradually decreased to less than 10 nm, of which the shape was modified to round from square, and the V and C content in precipitated phases increased besides the N and Ti content decreased. With aluminum content in steel increasing, the amount of VN precipitation decreased.

**Material Index** 40MnV Microalloy Steel, Ti, N, M(C,N), Liquid-solid Two Phase Region

一般认为微合金非调质钢中要加入 0.02% 左右的 Ti 等微合金元素<sup>[1-4]</sup>, 析出沉淀相在加热和热加工过程中阻止晶粒长大, 在冷却过程中析出强化基体, 从而提高钢材的综合性能。1 000 °C 左右, 多元微合金钢中碳氮化物的析出次序是 TiN, AlN, NbN, TiC, VN, VC, 其中 AlN, NbN, TiC 和 VN 在钢中的溶解度相近, 它们的溶度积相差只有一个数量级, 而 VC 的溶度积最大, 比它们要大 2 ~ 3 个数量级, TiN 的溶度积最小, 比它们要小 4 个数量级<sup>[5]</sup>。本文运用热力学和动力学计算软件对 40MnV 钢的相图和微合金元素的析出量进行了计算。并用实验结果对理论计算结果进行了验证。

### 1 试验条件和方法

用于理论计算和实验用钢材为 40MnV, 均为

18 t 电弧炉冶炼, 它们的化学成分见表 1。40MnV 钢的成品规格为 55 mm × 55 mm, 有轧态和正火态两种状态。各试样的状态见表 2。

用化学方法电解分离出了各试样的析出相, 经 X-光定性分析后, 定量分析了各析出相中的 V 和 Ti 的含量。电解条件: 5% HCl + 1% 酒石酸 + 10% 丙三醇 + 甲醇溶液, 电流密度 0.1 A/cm<sup>2</sup>, 电

表 1 试验用钢材的化学成分/%

Table 1 Chemical compositions of tested steels /%

炉号	C	Mn	Si	V	Al	Ti	N
3	0.36	1.39	0.58	0.08	0.024	0.015	0.007
4	0.39	1.40	0.55	0.09	0.045	0.016	0.008
5	0.40	1.45	0.65	0.08	0.024*	0.013	0.008
6	0.38	1.38	0.58	0.09	0.022	0.013	0.011
7	0.38	1.36	0.56	0.09	0.021	0.011	0.016
8	0.37	1.40	0.56	0.08	0.023	0.013	0.016

\* 该炉钢酸溶铝含量为 0.013%。

表 2 试样终轧温度和正火工艺的状态

Table 2 Finishing temperature and normalizing process of tested samples

炉号	试样号	终轧温度/℃	工艺状态
3	3-1	950	950 ℃ 30 min 正火
4	4-1	950	950 ℃ 30 min 正火
5	5-1	950	轧态
5	5-2	850	轧态
5	5-3	730	轧态
5	5-4	950	950 ℃ 30 min 正火
5	5-5	850	950 ℃ 30 min 正火
5	5-6	730	950 ℃ 30 min 正火
6	6-1	950	950 ℃ 30 min 正火
7	7-1	950	950 ℃ 30 min 正火
8	8-1	950	950 ℃ 30 min 正火

解时间为 1 h。电解粉末在酒石酸 + 硫酸(酸度为 5%)溶液中溶解,用比色法分析各元素的浓度。

将各种试样在线切割机上切出 0.25 mm 薄片,机械减薄后,用双喷法制成金属薄膜,并将每个试样都制取萃取碳复型。在 JEM-2000FX II 型分析透射电子显微镜下观察金属薄膜中析出相的形貌、大小和分布,并对萃取碳复型上的各种形貌单颗析出相成分进行了定量分析。

## 2 钢中析出相的 Thermo-calc 和 Dictra 法计算

Thermo-calc 和 Dictra 软件采用亚点阵中原子占位数的全新概念,对相图和析出相进行热力学和动力学计算,取得了非常好的效果,已被认为是热力学和动力学研究中的有力工具。本文采用该软件对 40MnV 的相图和析出相进行了计算。

计算结果表明,40MnV 钢在固液两相区即开始有 M(C,N)析出。N 含量对固液两相区析出行为也有很大影响。5 号炉的 N 含量较低(0.008%),8 号炉的 N 含量较高(0.016%),前者 M(C,N)的析出温度显著高于后者 M(C,N)的析出温度,而且在 800 ℃ 以下,5 号炉中的析出物以碳化物为主,而 8 号炉析出物中仍以氮化物为主,在 950 ℃,在 5 号炉中 V 的析出量急剧减少,V 的占位数不到 0.4,而 8 号炉中仍有大量 V 的析出物,V 的占位数达到 0.7。可见,N 含量较高时,最终析出物中 VN 的数量较多,而且溶解温度也较高,固液两相的析出量也较多。

理论计算表明,钢中的 Ti 和 N 含量对固液两相区的析出量都有影响,如表 3,但钢中 N 含量增加,虽然使固液两相区析出量增加,却使 M(C,N)中的 N 的占位数增加。在氮含量为 0.008% 时,减少钛含量可以很有效减少固液两相区的析出

量,而且 V 和 N 的占位数增加,如当 Ti 含量从 0.022% 减少到 0.002% 时,V 和 N 的占位数分别增加了 0.09 和 0.07。但减少钢中的 N 含量对固液两相区析出量的影响不大,如 N 含量从 0.008% 增加到 0.016% 时,固液两相区的析出量只增加了 0.1%。

表 3 钢中 N 和 Ti 含量对 M(C,N)析出行为的影响 (0.4C-1.45Mn-0.65Si-0.08V)

Table 3 Effect of N and Ti content in 0.4C-1.45Mn-0.65Si-0.08V steel on precipitation behavior of M(C,N)

N 含量 /%	Ti 含量 /%	固液两相区的析出量 /%	V 在 M(C,N) 中的占位数	N 在 M(C,N) 中的占位数
0.008	0.022	3.2	0.85	0.16
0.008	0.002	0	0.98	0.23
0.008	0.013	1.8	0.89	0.32
0.016	0.013	1.9	0.89	0.38

## 3 试验结果

### 3.1 相分析

化学电解粉末经 X-光定性分析表明:当 N 含量较低时,正火后,V(N,C)会固溶进入基体中,钢中只有 TiN 析出;相反,当 N 含量较高时,正火后钢中有 TiN 和 V(N,C)两种析出相析出。6 号炉(0.011%N)正火态有 V(C,N)析出相,而 5 号炉(0.008%N)正火态几乎没有 V(C,N)相的析出。

表 4 是各试样的化学电解分析结果。由表 4 可见:(1) 终轧温度降低时,轧态 V 的析出量增加,而 Ti 的析出量几乎没有变化。40MnV 钢,终轧温度从 950 ℃ 下降到 730 ℃ 时,V 的析出率从 25% 增加到 31.3%;(2) 950 ℃ 正火后,V 的析出率绝对值减少 20%,而 Ti 的析出率几乎没有变

表 4 沉淀相中金属元素的含量 /%

Table 4 Content of metal elements in precipitation phases /%

试样号	定性结果	V			Ti	
		析出量	固溶量	析出率 /%	析出量	析出率 /%
3-1	TiN	0.006	0.074	7.50	0.015	100
4-1	TiN	0.006	0.084	6.67	0.016	100
5-1	TiN, V(CN)	0.020	0.06	25	0.013	100
5-2	TiN, V(CN)	0.022	0.058	27.5	0.014	100
5-3	TiN, V(CN)	0.025	0.055	31.3	0.013	100
5-4	TiN	0.006	0.074	7.5	0.013	100
5-5	TiN	0.007	0.073	8.75	0.014	100
5-6	TiN	0.008	0.072	10.0	0.012	100
6-1	TiN, 少量 V(CN)	0.024	0.066	26.67	0.013	100
7-1	TiN, 少量 V(CN)	0.034	0.056	37.78	0.012	100
8-1	TiN, 少量 V(CN)	0.038	0.052	47.5	0.013	100

化,说明 V(CN) 基本固溶, TiN 则不受正火的影响;(3) 无论是轧态或正火态, Ti 低或 N 高时, V 的析出更为充分。40MnVG 钢, 当 N 含量从 0.008% 增加到 0.011% ~ 0.016% 时, 正火态 V 的析出率绝对值增加了 20% ~ 30%; (4) 当 Al 含量从 0.024% 增加到 0.045% 时, V 的析出率从 7.50% 减少到 6.67%, 约减少 1%。

3.2 透射电镜的观察和分析

用透射电镜对 40MnV 钢的金属薄膜和萃取碳复型的观察发现, 钢中存在 3 种类型的析出物, 如图 1。尺寸大于 50 nm 时, 基本为方形析出物, 当尺寸减小到 30 nm 左右时, 析出物的边角也趋于圆滑, 小于 20 nm 的析出物, 基本为圆形析出物, 这种小圆形析出物均匀分布在先共析铁素体中, 随着终轧温度降低, 在位错线上的这种小圆形析出物增多。

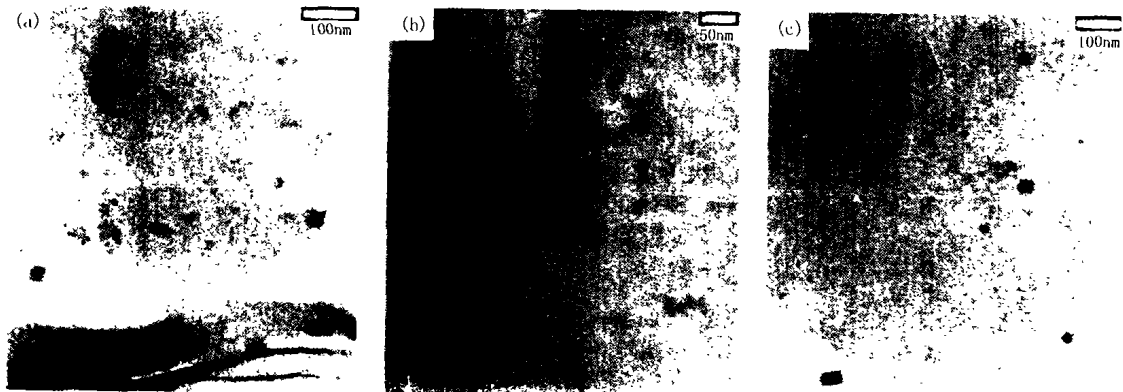


图 1 40MnV 钢中析出物的形貌(5 号炉): 轧态: 方形(a)和小颗粒(b); 正火态: 方形(c)

Fig.1 Morphology of precipitate in steel 40MnV (No.5 heat): rolled: square (a) and particle (b); normalized: square (c)

能谱对萃取碳复型上的析出物进行定量分析表明, 大于 50 nm 的方形的析出物为 (Ti, V)N 或 (Ti, V)(N, C), 这类析出物的共同特征是 Ti 的含量较高, V 的含量较低, 不含 C 或 C 的含量很低, 能谱图上的 C 峰不明显。当析出物的尺寸逐步减小时, 形状在逐步变化的同时, 化学成分也在逐步变化, 析出物中的 V 和 C 的含量增加, Ti 的含量减少, 40 nm 左右的析出物, V 含量可达到 40% 左右, 并有明显的 C 峰出现, 但仍以 N 为主, 20 nm 以下的析出物中不含 Ti, 而且以 C 为主(表 5)。

由于热加工的形变过程对析出过程有诱导作用, 但表 4 中的实验结果表明, Ti 的析出数量不受热加工温度的影响, 而 V 的析出量随热加工温度的降低而增加。这说明 V 在热加工过程中析出, 而在 Ti 的热加工开始之前即已析出完毕, 所以热加工的形变诱导对析出量没有影响。

表 5 40MnVG 钢中析出物的变化规律

Table 5 Modification regularity of precipitation phases in steel 40MnV

颗粒尺寸 /nm	形状	类型	典型化学式
50	方形	(Ti, V)N	(Ti <sub>0.731 0</sub> , V <sub>0.269 0</sub> )N
50	方形	(Ti, V)(N, C)	(Ti <sub>0.693 3</sub> V <sub>0.307 6</sub> )(N, C)
40	方形	(Ti, V)(N, C)	(Ti <sub>0.606 4</sub> V <sub>0.393 6</sub> )(N, C)
20 ~ 30	方圆形	(Ti, V)(N, C)	(Ti <sub>0.616 3</sub> V <sub>0.387 3</sub> )(N, C)
< 10	圆形	V(C, N)	V(C, N)

用 Thermo-calc 和 Dictra 软件计算表明, TiN 可以在固液两相区析出。当钢中的钛含量为 0.022% 时, 即使只有 0.008% 的氮, 固液两相区也有 TiN 析出。由于固液两相区原子扩散较快, 析出物的颗粒较粗大, 达到 50 nm 以上(图 1a, 表 5)。

根据 Gladman 理论, 可以得出固液两相区析出的 (Ti, V)(C, N) 颗粒不能在加热过程中起到阻止晶粒长大的作用。相反, 由于这些颗粒较粗大, 对钢材的性能有害<sup>[6]</sup>。

4 讨论

4.2 钢中 N 和 Ti 含量的控制

4.1 固液两相区析出的影响

由计算表 3 可知, 钢中 N 和 Ti 含量的减少, 都会导致固液两相区 (Ti, V)(C, N) 析出量的减少。但减少钢中钛的含量效果更好, 这样可同时减少固液两相的析出数量、增加 M(C, N) 析出物中的 V 和 N 的占位数。

N 和 V 的占位数增加即表明后续 VN 的析出数量增加。由于 VN 可作为先共析铁素体的形核核心,增加 VN 的析出数量可增加先共析铁素体的数量,从而提高钢材的韧性。因此,综合考虑 VN 和 TiN 的影响,减小固液两相区析出颗粒的危害,应减少钢中的钛的加入量,控制 N 含量在一定的范围。

#### 4.3 析出溶解规律

在凝固过程中, TiN 首先在固液两相区析出,形成粗大的 TiN 颗粒,如图 1a。但图中的析出物经能谱分析表明,这种粗大的颗粒中还含有 V。这是因为 Ti 和 V, N 和 C 的原子尺寸相近, TiN、VN 和 VC 可以形成理想固溶体,因此 V 和 Ti 可以共生析出,形成 (Ti, V)N 和 (Ti, V)(C, N)。金属薄膜中并没有观察到单个 VN 析出物,能谱分析也表明方形析出物是 Ti 和 V 的混合析出物,这也表明 VN 和 VC 都以 TiN 为核心析出,形成了固溶体。文献[7, 8]也研究了析出相的尺寸和形貌与化学成分的关系,发现大颗粒的析出相中的 V 含量较高,本文的研究还表明,尺寸越大, N 含量越高, C 含量越低,析出相的尺寸、形貌和成分与析出过程也紧密相关。

TiN 的平衡析出温度最高, VC 的平衡析出温度最低,因此 (Ti, V)N 和 (Ti, V)(C, N) 的平衡析出温度应比 VN 的平衡析出温度高,而 V(C, N) 的平衡析出温度应比 VN 的平衡析出温度低。5 号炉中 VN 的平衡析出温度为 950 °C 左右,在该温度进行 30 min 的正火,可以认为基本达到了平衡状态,因而 V(NC) 会溶解,而 6 号炉中 VN 的平衡析出温度为 1 000 °C 左右,因而在 950 °C 正火后,仍有部分 V(CN) 未溶解,这与 X-衍射分析、透射电镜的观察和化学电解分析等试验结果相一致,也证明计算结果是正确的。

在浇铸后钢锭冷却的过程中, TiN 在固液两相区和固态中都有一定的析出量,在钢锭和钢坯加热的过程中都不会完全溶解,在固液两相区析出的颗粒较粗大,不能阻止晶粒长大;在固态中析出的 TiN 颗粒较细小,在加热的过程中能够起到阻止晶粒长大的作用; VN 和 VC 的析出温度均低于钢坯再加热的温度, V(C, N) 在钢坯再加热的过程中会溶解,在加热的过程中不能起到阻止晶粒长大的作用。由于形变诱导的作用, VN 和 VC 的析出温度要高于平衡析出温度,即高于终变形的

温度,因此在形变奥氏体中,也有一定含量的 V(C, N) 析出物,这部分超平衡析出物,在形变和冷却过程中可以起到阻止再结晶晶粒长大的作用。

AlN 和 VN 的析出温度相近, AlN 析出时,要消耗一部分 N,使可供 V 析出的氮含量减少, VN 的析出量也就会减少,这就是 4 号炉 V 的析出率比 3 号炉小的原因。

#### 5 结论

(1) 采用 Thermo-calc 和 Dictra 软件计算和透射电镜观察表明,在中碳微合金钢 40MnV 中,当钛含量为 0.022% 时,即使 N 只有 0.008%,在固液两相区仍有 50 nm 以上粗大的 TiN 颗粒析出。降低氮或钛的含量都可以有效降低 TiN 在固液两相区的析出温度和析出数量,但为了保证有较多 VN 析出,应将微合金钢中 0.02% 左右钛降低到合适范围,并控制 N 含量在适量范围。

(2) 40MnV 钢中 N 含量较低时, V(C, N) 在 950 °C 正火时会完全固溶, N 含量较高时, V(C, N) 只有部分固溶。

(3) AlN 的析出温度略高于 VN 的析出温度,因此 Al 含量增高, V 的析出率相应降低。

#### 参考文献

- 1 陈蕴博,冯 伟,金 康. 强韧微合金非调质钢的研究动向. 材料导报, 2000, 14(8): 3
- 2 完卫国,王 莹,吴结才. 钒氮微合金化技术的研究与应用综述. 江西冶金, 2004, 24(5): 26
- 3 Khalid, Fazal A. Precipitation and Compositional Changes in the Structural Phases of Microalloyed Automotive Steels. Materials Science and Engineering? A. 2002, 325(1-2): 281
- 4 Nikolaou J, Papadimitriou G D. Microstructures and Mechanical Properties After Heating of Reinforcing 500 MPa Class Weldable Steels Produced by Various Processes (Tempcore, Microalloyed with Vanadium and Work-hardened). Construction and Building Materials, 2004, 18(4): 243
- 5 Gladman T. Grain Refinement in Multiple Microalloyed Steels. Pro. of the Second International Conference on HSLA Steels. Oct. 28<sup>th</sup>-Nov. 2<sup>nd</sup>, 1990, 3
- 6 索进平,杨柏华,王贤胜,等. 微量元素对微合金非调质钢组织和性能的影响. 理化检验-物理分册, 2000, 36(4): 155
- 7 吴晓春,崔 昆. 非调质塑料模具钢中析出相的研究. 钢铁, 1998, 33(6): 15
- 8 唐 国,郑扬曾. 热机械过程中不同阶段 09MnVTiN 钢中微合金碳氮化物的析出特征. 钢铁, 1993, 28(5): 39

索进平(1966-),男,博士,副教授,从事新材料研究。