

微合金高强度钢纳米级析出相的分析

吴华杰 傅 杰 刘阳春

(北京科技大学冶金与生态工程学院, 北京 100083)

摘 要 用化学相分析加 X-射线小角散射法对微合金高强度钢 70A (% : 0.05C, 1.90Mn, 0.01V, 0.13Ti, 0.06Nb) 和 B2C (% : 0.06C, 2.34Mn, 0.03V, 0.03Ti, 0.04Nb, 0.0067B) 的析出相结构、质量分数和粒度分布进行了研究。结果发现, 微合金化钢亦存在大量纳米级 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物, 70A 钢中 < 36 nm 的 $M_3C + M_{23}C_6$ 碳化物质量分数为 0.0664%, 同尺寸的 MC 碳化物为 0.0371%; B2C 钢中 < 36 nm 的 $M_3C + M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数为 0.1341%, 同尺寸的 MC 为 0.0084%。

关键词 微合金化钢 纳米级碳化物 相分析

An Analysis on Nano-Scaled Precipitates in Microalloyed High Strength Steels

Wu Huajie, Fu Jie and Liu Yangchun

(School of Metallurgical and Ecological Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

Abstract The precipitated phase composition, mass percent and particle size distribution in microalloyed high strength steels 70A (0.05C, 1.90Mn, 0.01V, 0.13Ti, 0.06Nb) and B2C (0.06C, 2.34Mn, 0.03V, 0.03Ti, 0.04Nb, 0.0067B) have been studied by chemical phase analysis and small-angle X-ray scattering method. It was found that there were nano-scale M_3C and $M_{23}C_6$ carbide in large amounts in microalloyed steels: the mass percent of $M_3C + M_{23}C_6$ carbide in diameter less than 36 nm in steel 70A was 0.0664% and the mass percent of MC carbide in same diameter was 0.0371%; and that of $M_3C + M_{23}C_6$ carbide in diameter less than 36 nm in steel B2C was 0.1341% while that of the MC in same diameter was 0.0084%.

Material Index Microalloyed Steel, Nano-Scaled Carbide, Phase Analysis

微合金钢中析出相的结构、形貌、数量以及对材料的性能有重要的影响, 研究析出相的方法主要有: 透射电镜、扫描电镜、X 射线能谱仪和化学相分析等。运用透射电镜或扫描电镜与 X 射线能谱仪相结合的方法可以研究析出相的成分、结构、形貌特征, 但电子显微镜分析很难对析出物粒度分布和质量分数进行定量分析, 利用化学相分析则可以克服上述不足。

析出相的类别、粒度分布和质量分数是研究析出相的沉淀强化作用的重要参数。本实验利用相分析加 X 射线小角散射方法对两种微合金高强度钢 (HSLA 钢) 中的析出相, 特别是纳米尺寸析出相的质量分数进行了定量研究, 另外在研究 CSP 生产的低碳高强度钢 (HSLC 钢) 的强度为什么高时, 发现钢中存在大量的纳米级铁碳析出物^[1,2]; 同时讨论了 HSLA 钢中的纳米级 M_3C 和 $M_{23}C_6$ (M 主要为 Fe) 碳化物的作用; 微合金元素及 C、N、S 等元素在钢中的存在形式对 HSLA 钢的成

分设计具有的参考价值; 微合金元素及 C、N、S 等元素在钢中的存在形式。

1 实验材料及方法

研究对象为 σ_s 为 700 ~ 800 MPa 级的 HSLA 钢 70A 和 B2C, 70A 取自国外进口的高强度集装箱板, B2C 为实验室冶炼轧制, 其工艺如下: 用真空感应炉冶炼出 25 kg 的钢锭, 在 1200 °C 保温 30 min, 然后在实验室二辊轧机上经 5 道轧制后水冷至室温, 开轧温度 1020 °C, 终轧温度 780 °C, 然后经 545 °C 回火 22 min 处理。两种钢的化学成分和力学性能如表 1 所示。

相分析技术利用 KCl 低温电解及抽滤收集的方法获得钢中的析出相, 首先利用 X 射线衍射花样定性鉴定析出相的组成, 然后采用化学溶解方法分离各析出相并定量测定析出相中各元素的量及析出相的总量, 最后用 X 射线小角度散射定量测定析出相的粒度分布, X 射线小角散射法按

表 1 70A 和 B2C 微合金化钢的化学成分和机械性能

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of microalloyed steels 70A and B2C

钢号	化学成分/%											$\sigma_{0.2}$ / MPa	σ_b / MPa	δ / %
	C	Si	S	P	Mn	Cu	V	Ti	Nb	N	B			
70A	0.05	0.08	0.001	0.006	1.90	0.01	0.01	0.13	0.06	0.005 6	-	693	749	18
B2C	0.06	0.47	0.011	0.004	2.34	0.11	0.03	0.03	0.04	0.006 3	0.006 7	812	881	14

注:70A 钢含(%)0.04Cr,0.05Ni,0.02Mo,0.03Al,0.03Al;B2C 钢含(%)0.01Ni,0.21Al₁,0.21Al₂。

GB/T13221-91(ISO/TS13762-2001)标准测定,误差 < 10%,分析测试工作是由国家钢铁材料测试中心完成。

2 实验结果与讨论

2.1 析出相结构和质量分数

实验钢中析出相结构分析结果列于表 2。

表 2 70A 和 B2C 微合金化钢析出相结构分析结果

Table 2 Analysis results of precipitated phase structure of microalloyed steels 70A and B2C

钢号	相类型	点阵常数/nm			晶系
		a_0	b_0	c_0	
70A	M_3C	0.451 0 ~ 0.451 5	0.508 0 ~ 0.507 9	0.673 0 ~ 0.674 8	正交晶系
	NbN	0.437 ~ 0.438			面心立方
	Ti(CN)	0.425 ~ 0.426			面心立方
	TiC	0.427 ~ 0.428			面心立方
B2C	M_3C	0.452 3 ~ 0.453 0	0.508 8 ~ 0.508 0	0.674 3 ~ 0.677 2	正交晶系
	Ti(CN)	0.425 ~ 0.426			面心立方
	TiC	0.430 ~ 0.431			面心立方
	Nb(CN)	0.441 ~ 0.442			面心立方
	NbC	0.447 ~ 0.448			面心立方
	VC	0.415 ~ 0.416			面心立方
	$M_{23}C_6$	1.068 ~ 1.070			面心立方
MnS	0.522 4			面心立方	

表 3 微合金钢析出相中各元素的质量分数/%

Table 3 Mass percent of each elements in precipitated phases of microalloyed steels / %

钢号	碳化物	Fe	Cr	Mn	Ni	Ti	V	Nb	C	N	Σ
70A	M_3C	0.203 0	0.000 9	0.002 3	0.000 3	-	-	-	0.014 8	-	0.221 3
	MC	-	-	-	-	0.053 2	0.001 3	0.018 3	0.011 4	0.005 4	0.089 6
B2C	$M_3C + M_{23}C_6$	0.366 1	0.000 6	0.033 0	0.000 5	-	-	-	0.028 7	-	0.428 9
	MC	-	-	-	-	0.027 0	0.002 4	0.017 7	0.005 0	0.005 5	0.057 6

表 4 微合金化钢中化合硫和化合氮的质量分数/%

Table 4 Mass percent of compounding sulphur and compounding nitrogen content in microalloyed steels / %

钢号	化合硫	化合氮
70A	0.001 8	0.005 5
B2C	0.009 1	0.006 5

相形式存在;对两种钢,V 和 Nb 大部分未以 MC 形式析出;

可见,HSLA 钢中析出相主要为析出碳化物 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 以及微合金元素的析出碳氮化物 (C_xN_y) 。

M_3C 或 $M_3C + M_{23}C_6$ 以及 MC 相中各元素的质量分数列于表 3。MC 相实际上包括 Ti(CN)、NbN、Nb(CN)、TiC、NbC、VC。

相分析还测定了两种钢中化合硫和化合氮的质量分数,列于表 4。

对比两种钢的化学成分,从上述结果可以看出:

(1) 实验钢 70A 和 B2C 中,钢中的碳一部分以固溶态存在,对 70A 其质量分数为 0.053% - 0.015% - 0.011% = 0.027%,约占总量的 50%;对 B2C 其质量分数为 0.062% - 0.028 7% - 0.005 5% = 0.028 5%,约占总量的 45%;

(2) 氮主要以化合物形式存在,对 70A,氮基本上存在于 NbN 中;对 B2C,0.005 5% 的 N 存在于 MC 相中,其余的 0.001% 以 AlN 形式存在;

(3) 对 70A,43% 的 Ti 以 Ti(CN) 和 TiC 形式存在,57% 固溶在基体中;对 B2C,Ti 基本上以 MC

(4) 根据化合硫的和实验钢成分中的硫含量可知,两种钢中硫基本上以硫化物形式存在;

(5) 相比钢成分中的 Al 和 Mn 含量来说,化合硫结合的 Mn 及 AlN 结合的 Al 很少,可以认为实验钢中的 Al 和 Mn 绝大部分以固溶态存在。

2.2 析出相的粒度分布

电解粉末实际上包括表 2 中各相,由表 3 数据可知,70A 电解粉末总量为 0.221 3% +

0.089 6% = 0.310 9%, B2C 的为 0.428 9% + 0.057 6% = 0.486 5%。电解粉末除掉析出碳化物 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 后得到微合金碳析出相 MC 颗粒。

根据粒度分布和表 3 的数据,可以计算出不同尺寸颗粒的质量分数,表 5 列出了 70A 及 B2C 不同尺寸颗粒的质量分数,它们基本上是碳化物的质量分数。由相分析过程可知,各尺寸电解粉末的质量分数减去相同尺寸 MC 的量即为此尺寸的 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物的量。

表 5 70A 钢和 B2C 微合金化钢中不同尺寸析出物的质量分数

Table 5 Mass percent of precipitated particles in different diameter in microalloyed steels 70A and B2C

钢号	颗粒种类	不同尺寸析出物质量分数/%		粉末总量/ %
		< 18 nm	< 36 nm	
70A	电解粉末	0.051 3	0.103 5	0.310 9
	MC	0.022 4	0.037 1	0.089 6
B2C	电解粉末	0.014 6	0.142 5	0.486 5
	MC	0.003 6	0.008 4	0.057 6

由表 5 可见,HSLA 钢 70A 和 B2C 中, < 18 nm 的 MC 质量分数分别为 0.022 4% 和 0.003 6%, 而 < 18 nm 的 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数,对 70A 为 0.051 3% - 0.022 4% = 0.028 9%, 对 B2C 为 0.014 6% - 0.003 6% = 0.011 0%; < 36 nm 的 MC 质量分数分别为 0.037 1% 和 0.008 4%, 而 < 36 nm 的 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数,对 70A 为 0.103 5% - 0.037 1% = 0.066 4%, 对 B2C 为 0.142 5% - 0.008 4% = 0.134 1%。可见 70A 中 < 36 nm 的 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数与同尺寸的 MC 粒子相当,B2C 中 < 36 nm 的 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物的质量分数比同尺寸的 MC 粒子要多两个数量级,这说明 HSLA 钢中也存在大量的纳米级 M_3C 和 $M_{23}C_6$ 碳化物(M 主要为 Fe)。

根据 Gladman 等人的理论^[3],采用 Ashby-Orowan 修正模型,第二相粒子的沉淀强化增量 $\Delta\sigma_p$ 可由下式表示:

$$\sigma_p = 5.9 f^{1/2} \times \ln(4000 r)/r$$

式中: f - 粒子的体积分数; r - 析出粒子的半径/ μm ; σ_p - 强度/MPa。

析出相的尺寸和体积(质量)分数对沉淀强化

的影响很大,强度与尺寸成反比,与体积(质量)分数的平方根成正比,HSLA 钢中的纳米级 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物比纳米级 MC 粒子多,当讨论 HSLA 钢中微合金元素的细晶强化与沉淀强化作用时不应忽视纳米级 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物的贡献,这些粒子的结构、析出规律及强化机理有待进一步研究。

3 结论

(1) 实验的 HSLA 钢中析出相主要为 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 碳化物和微合金元素 M(C_xN_y) 碳氮化物,70A 中 < 36 nm 的 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物的质量分数与同尺寸的 MC 粒子相当,分别为 0.066 4% 和 0.037 1%, B2C 中 < 36 nm 的 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物的质量分数比同尺寸的 MC 粒子要多两个数量级,分别为 0.134 1% 和 0.008 4%。这说明 HSLA 钢中存在大量的纳米级 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物,当讨论 HSLA 钢中微合金元素的细晶强化与沉淀强化作用时不应忽视纳米级 M_3C 、 $M_{23}C_6$ 析出碳化物的贡献。

(2) 在试验条件下,HSLA 钢中 45% ~ 50% 的碳以固溶态存在;氮以化合物形式存在,对 70A 氮基本上存在于 NbN 中,对 B2C 约 85% 存在于 MC 相中,15% 以 AlN 形式存在;对 70A,43% 的 Ti 以 Ti(CN) 和 TiC 形式存在,57% 固溶在基体中,对 B2C,钛基本上以 MC 相形式存在;对两种钢,V 和 Nb 大部分未以 MC 形式析出;硫基本上以硫化物形式存在;实验钢中的 Al 和 Mn 绝大部分以固溶态存在。

国家自然科学基金资助项目(50334010)

参考文献

- 1 傅杰,康永林,柳得槽,等. CSP 工艺生产低碳钢中的纳米碳化物及其对钢的强化作用. 北京科技大学学报, 2003, 25(4): 328
- 2 傅杰,康永林,柳得槽,等. 电炉 CSP 工艺生产 HSLC 钢的研究与开发. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 449
- 3 布赖因 皮克林. 钢的组织与性能. 北京: 科学出版社, 1999

吴华杰(1978-),男,博士研究生,钢铁冶金工艺和金属材料研究。

收稿日期:2006-01-17