

铌微合金化 HSLA 钢铁素体中 Nb(C,N) 析出强化的研究进展

韦青峰

(攀枝花钢铁研究院材料所, 攀枝花 617000)

摘要 介绍了含微量铌的高强度低合金(HSLA)钢铁素体中 Nb(C,N) 析出的数学模型, 以及计算经 900 ~ 1 200 °C 奥氏体化处理后的铁素体中 NbC 形核半径、形核率和形核长大率。一些研究者的试验结果表明, Nb 的碳氮化物在铁素体上的析出需要较高的位错密度, 与奥氏体中形成的 NbC 相比较, 铁素体中形成的 NbC 相对较少, 在 680 °C 卷取钢板的抗拉强度较未经卷取直接空冷至室温的钢板抗拉强度有明显提高。

关键词 高强度低合金钢 铁素体 铌 析出强化

Progress in Study on Precipitation Strengthening of Nb(C,N) in Ferrite of Niobium Microalloying HSLA Steel

Wei Qingfeng

(Panzhuhua Iron and Steel Research Institute, Panzihua 617000)

Abstract Mathematical model for Nb(C,N) precipitation in ferrite of micro niobium HSLA steel and calculated NbC nucleation radius, nucleation rate and growth rate in ferrite with 900 ~ 1 200 °C austenization are presented. The test results by some authors indicated the precipitation of niobium carbo-nitride needed higher dislocation density and the amount of NbC formed in ferrite was relatively minor as compared with that formed in austenite; and the tensile strength of steel sheet with coiled at 680 °C was obviously higher than that of sheet without coiled direct cooling to room temperature.

Material Index HSLA Steel, Ferrite, Niobium, Precipitation Strengthening

由于铌钢奥氏体上形成的 Nb(C,N) 在随后的冷却和相变后, 析出相的尺寸变大以及和基体失去共格关系, 使之失去了强化基体的作用, 因此促进了 Nb(C,N) 在铁素体上析出强化的研究。终轧结束后快速冷却到盘卷温度, 可以抑制 Nb(C,N) 在奥氏体以及两相间析出, 使之固溶在铁素体内, 形成超饱和状态。这样利用盘卷后的缓慢冷却, 使 Nb(C,N) 在位错以及铁素体基体内的析出。

1 相关的数学模型

Maugis 等人^[1]曾经建立 Nb(C,N) 在铁素体上析出的数学模型, 这个数学模型描述了形核、长大以及粗化的物理法则。形核率的表达式如下:

$$\frac{dN}{dt} = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \Gamma Z \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \quad (1)$$

式中: dN/dt - 形核率; N_0 - 每单位体积的形核位置数量; ΔG^* - 形核自由能; Γ - 临界形核铌原子的吸收频率; Z - Zeldovitch 函数; τ - 孕育时间; k - 波尔兹曼常数; T - 温度; t - 时间。

对于 Nb(C,N) 质点的长大速度公式如下:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_{Nb}}{R} \frac{X_{Nb}^{SS} - X'_{Nb}}{\frac{V_{Fe}}{V_{Nb(C,N)}} - X'_{Nb}} \quad (2)$$

式中: D_{Nb} - Nb 的扩散系数; X^{SS} - Nb、C 和 N 固溶在铁素体中原子的分数; X'_{Nb} - Nb 在质点与界面间的原子分数; V - 摩尔体积; R - 质点的半径。

Nb(C,N) 粗化公式如下:

$$K_{NbC}(R) = K_{NbC} \exp(R_0/R) \quad (3)$$

$$K_{NbN}(R) = K_{NbN} \exp(R_0/R) \quad (4)$$

式中: K_{NbC} 、 K_{NbN} - 分别是 NbC 和 NbN 的溶解度; $R_0 (= 2\gamma V_{Nb(C,N)}/R_g T)$ - 毛细半径 (capillarity radius); γ - 表面自由能; R_g - 气体常数。

Gagliano 和 Fine^[2] 也根据经典热力学理论建立了自己的形核和长大数学模型, 并计算了低碳 Cu-Nb 钢中铌的碳化物形核和长大曲线, 并与另一种成分相近的不含铌的钢进行比较 [主要成分 (%) 分别为 0.059C-1.37Cu-0.079Nb、0.054C-1.32Cu]。形核率公式如下:

$$N_v = KD \exp\left(\frac{A\sigma^3}{\Delta G_v^* kT}\right) \quad (5)$$

长大率:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D(C_0^\alpha - C_e^\alpha)}{r_0(C_e^\beta - C_e^\alpha)} \quad (6)$$

式中: K, A - 常数 ($K = 10^{-34} \times C_0^2, A = 16\pi/3$); D - 溶质在钢中扩散系数; k - 波尔兹曼常数; σ - 界面能; ΔG_v - 体积自由能 (包括应变能和化学自由能); T - 绝对温度; r_0 - 临界形核半径 ($= 2\sigma/\Delta G_v$); C_0 - 溶质

平衡浓度; C_0^α, C_e^α - 超饱和能; C_e^β, C_e^α - 基体和析出相界面间浓度的差别。

2 相关研究

文献[2]通过上述公式计算 0.059% C-1.37% Cu-0.079% Nb 钢中 NbC 在铁素体中沉淀的临界半径、形核和长大率曲线见图 1。并给出在不同奥氏体化温度下 NbC 最大形核率等数据(表 1)。

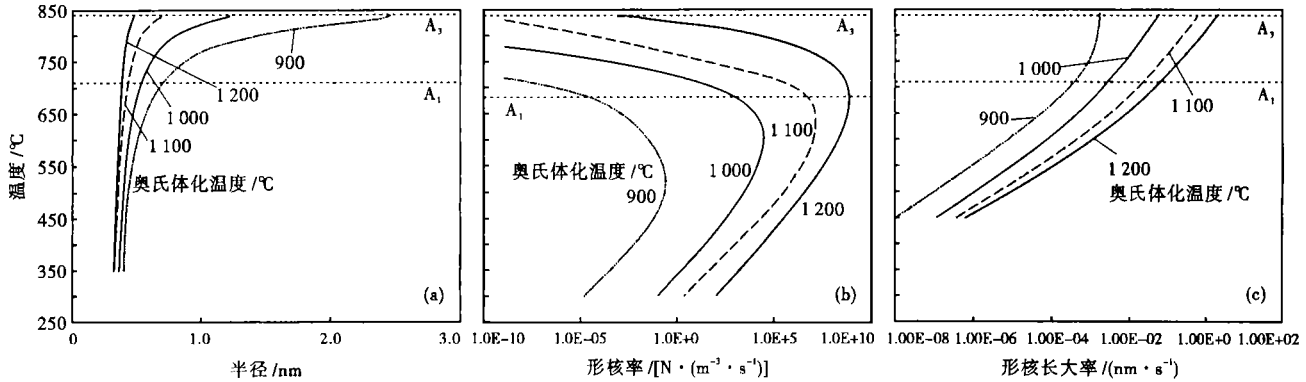


图 1 计算预测的不同奥氏体化温度 NbC 在铁素体中形核临界半径(a),形核率(b)和形核长大率(c)

Fig. 1 Predicted and calculated critical radius for nucleation (a), nucleation rate (b) and growth rate (c) as a function of temperature for NbC in ferrite with various austenitizing temperature

表 1 不同奥氏体化温度下 NbC 在铁素体上最大形核和长大率及其对应温度

Table 1 Maximum nucleation and growth and corresponding temperature for NbC in ferrite with various austenitizing temperature

奥氏体化温度/°C	最大形核率/[N·(m ⁻³ ·s ⁻¹)]	最大形核率温度/°C	最大初始长大率/(nm·s ⁻¹)	最大长大率温度/°C
900	6.3×10^{-1}	527	5.8×10^{-3}	809
1 000	2.2×10^5	616	8.1×10^{-2}	836
1 100	1.5×10^9	650	4.3×10^{-1}	836
1 200	1.0×10^{11}	664	1.0	836

最大形核率在 600 °C 左右。而且最大形核长大率温度接近 A₃ 线,这是由于温度越高,扩散率愈高以及在这个温度下 Nb 在铁素体中的高饱和度。

为了比较 NbC 的析出动力,比较了低碳 Cu 和低碳 Cu-Nb 钢的等温时效表现。试样在 1 150 °C 等温 40 min 直接冷却到时效温度(500, 550, 575 °C), 等温 1 h 到 21 h, 间隔 1 h。然后测定洛氏硬度变化。实验结果见图 2^[2]。

从结果看, Cu-Nb 钢在大约 5 h 达到最大硬度后, 硬度基本上没有大的变化, 而无铌的低碳 Cu 钢很快达到峰值后就开始下降。在无铌的低碳 Cu 钢中 Cu 很快析出, 并达到最大硬度, 而后发生过时效。在相似成分的 Cu-Nb 钢中, Cu 先行析出, 并达

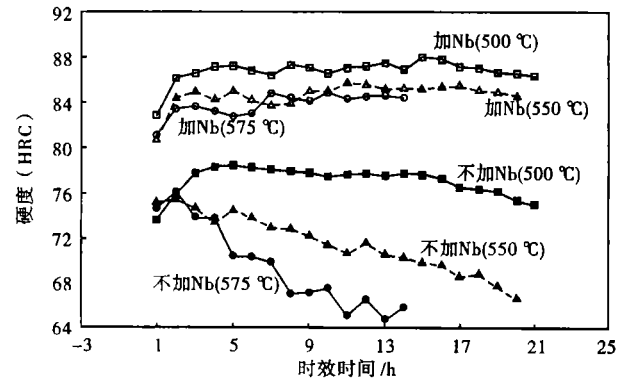


图 2 低碳 Cu-Nb 钢和低碳 Cu 钢在 500 ~ 575 °C 等温时效硬度变化

Fig. 2 Hardness vs aging time of low carbon Cu-Nb steel and low carbon Cu steel isothermal heating at 500 ~ 575 °C

到峰值, 当 Cu 过时效时, NbC 析出补偿了 Cu 的过时效, 因此它的硬度达到峰值后基本不变。含铌钢等温时效时, 铌的碳氮化物是可以析出的, 但是析出动力比较缓慢。

对含 0.077% Nb-0.063% C 的微合金带钢在卷取温度 Nb 的碳氮化物析出现象进行的研究表明, 铌的碳化物主要在 640 ~ 700 °C 及奥氏体转变期间形成, 在 450 ~ 580 °C 主要的析出相是 (Fe, Mn, Si) C^[3]。含 0.022% C-0.053% Nb 的低碳贝氏体钢的

时效(1 h, 400 ~ 700 ℃)研究表明,在 600 ℃ 的时效试样得到最大强度,其归因于 NbC 在此温度的最大强化^[4]。同样, Kang 和 Ro^[5] 也发现, 0.058% C-0.044% Nb 管线钢在相同的温度时效得到最大的强度和冲击韧性是由于 Nb(C, N)析出造成的。

Thillou 等人^[6] 调查了 0.07% C-0.02% Nb-0.33% Mn 和另一种含 Mn 较高的 0.07% C-0.028% Nb-1.10% Mn 两种低碳微合金钢。由于 NbC 在奥氏体和铁素体上析出的位向关系不同, Thillou 和他的同事以此来区分 NbC 是在奥氏体还是在铁素体上析出。当 NbC 在铁素体上析出时, NbC 与母体铁素体的位向关系是 B-N (Baker-Nutting) 位向关系:

$$(100)_{Nb(C,N)} // (100)_{ferrite} \text{ 和 } \langle 100 \rangle_{Nb(C,N)} // \langle 100 \rangle_{ferrite}$$

而在奥氏体形成的 NbC 与铁素体的位向关系是 K-S (Kurdjumov-Sachs) 位向关系。试样在 1 200 ℃ 奥氏体化, 在 1 140 ~ 1 030 ℃ 经过 3 道次粗轧, 然后在 928 ~ 892 ℃ 经过 3 道次轧制, 而后直接空冷到室温和从轧制温度加速冷却到 680 ℃ 等温 0, 2, 5 h, 然后空冷至室温。试验测得的机械性能如表 2^[6]。

表 2 所测 0.07C-0.02 ~ 0.03Nb HSLA 钢的机械性能
Table 2 Measured tensile properties of 0.07C-0.02 ~ 0.03Nb HSLA steels

钢种	处理方式	屈服强度/ MPa	抗拉强度/ MPa	延伸率/ %
A: Mn = 0.33%	加速冷却 + 等温(0)	382	437	31.2
	加速冷却 + 等温(2 h)	385	440	31.2
B: Mn = 1.10%	加速冷却 + 等温(0)	430	503	31.2
	加速冷却 + 等温(2 h)	428	487	29.7
	加速冷却 + 等温(5 h)	427	490	28.5
A	空冷至室温	298	365	41.1
B	空冷至室温	357	455	37.5

从表 2 可见,在卷取温度 680 ℃ 等温,时间的长短并没有改变拉伸强度,并没有出现期望的强度提高。在加速冷却 + 等温的试样中, NbC 在奥氏体中形成,卷取等温无 NbC 析出,而在空冷至室温的试样中可以观察到 NbC 在铁素体中的析出,但量很少^[6]。

Itman 等作者对 0.55% C-0.02% Nb 钢的研究没有发现等温时效过程 Nb(C, N)析出^[7]。

Kestenbach^[8] 选择了两种含铌钢进行对 Nb(C, N) 在铁素体上析出的研究,一种是 0.056% C-0.541% Mn-0.016% Nb, 另一种是 0.023% C-1.63% Mn-0.34% Nb。对于第 1 种钢在 1 230 ℃ 加热,终轧

在 870 ℃,以 20 ℃/s 冷却到 630 ℃ 等温。通过透射电镜分析,没有发现存在的 Nb(C, N)符合 B-N 关系。因此断定在卷取温度等温, Nb(C, N) 是不会析出的。同时,作者^[8] 通过实验否定了一些人认为在铁素体中析出的 Nb(C, N) 太细小而不被电镜发现的可能。后一种钢含有很高的 Nb,同时加入较高的 Mn 来得到针状铁素体组织,使之在晶粒内产生较高的位错密度,便于 Nb(C, N) 的形核。对于后一种钢在 1 225 ℃ 加热 1 h,空冷至室温,然后在 600 ℃ 时效。经过透射电镜检查空冷的金相组织,在空冷至室温未经时效处理的试样中,组织中仅有粗大的未溶 Nb(C, N)。而在 600 ℃ 时效时,最大的时效硬度出现在 30 ~ 60 min 之间,经电镜分析后,发现在铁素体上析出细小的 Nb(C, N)。其结论是 Nb 的碳氮化合物在铁素体上的析出需要高的位错密度。

3 结语

已建立了微量铌 HSLA 钢铁素体上 Nb(C, N) 的析出模型,并进行了析出相形核半径、形核率和长大率及时效研究。但在 A₁ 线以下相变完成后 Nb(C, N) 析出的一些相关机理还不是很清楚。因此需进一步研究铌对铁素体的强化作用。

参考文献

- 1 Maugis P, Coune M, Barges P, et al. A Model for Niobium Carbonitride Precipitation in Ferrite. *Thermec 2003*. Madrid; 2003:1313
- 2 Gagliano M S, Fine M E. Precipitation Kinetics of Niobium Carbide and Copper in A Low Carbon, Chromium-Free Steel. *Calphad*. 2001, 25(2):207
- 3 Pereloma E V, Boyd J D. Effects of Simulated on Line Accelerated Cooling Processing on Transformation Temperatures and Microstructure in Microalloyed Steels. *Materials Science and Technology*, 1996, 12(10):808
- 4 Wang S C, Hsieh R I, Liou H Y. The Effects of Rolling Processes on the Microstructure and Mechanical Properties of Ultralow Carbon Bainitic Steels. *Materials Science and Engineering*, 1992, 157A:29
- 5 Kang K B, Ro K S. Mechanical Properties of X65/70 Grade Linepipe Steel. *International Symposium on Steel for Fabricated Structure*, ASM International; Cincinnati, 1999:132
- 6 Thillou V, Hua M, Garcia C I, et al. Strength Properties of Hot Strip HSLA Low Carbon Steel. 41st Mechanical Working and Steel Processing Conference. Baltimore, 1999:471
- 7 Itman A, Cardoso K R, Kestenbach H J. Quantitative Study of Carbonitride Precipitation in Niobium and Titanium Microalloyed Hot Strip Steel. *Materials Science and Technology*, 1997, 3(1):49
- 8 Kestenbach H J. On Carbonitride Precipitation in Microalloyed Hot Strip Steels During Coiling. *Thermec 97*, Wollongong; 1997:741

韦青峰(1971-),男,硕士,2005 年加拿大麦吉尔大学毕业,钢中析出相研究。

收稿日期:2007-04-12