

0.02 ~ 0.05Ti 微合金化钢中 Ti(C,N) 的 Ostwald 熟化规律

亓海全^{1,2} 雍岐龙¹ 雍兮^{1,3} 李继康¹ 张利平⁴

(1 钢铁研究总院,北京 100081; 2 昆明理工大学机电学院,昆明 650093; 3 中科院计算所,北京 100190;

4 山东莱芜钢铁股份有限公司技术研发中心,莱芜 271104)

摘要 对(%)0.2C、0.004~0.008N、0.02~0.05Ti 微合金化钢中Ti(C,N)在850~1400℃的Ostwald熟化规律进行了理论计算。结果表明,1000℃以下碳氮化钛的粗化速率系数 m 小于 $1 \text{ nm/s}^{1/3}$, 1400℃为 $4 \sim 5 \text{ nm/s}^{1/3}$ 。钢中氮含量相同时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中钛含量的增加而增大,因而降低钢中钛含量对碳氮化钛的熟化过程明显有利。而相同钛含量时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中氮含量的增加而显著降低,这表明电炉钢中碳氮化钛颗粒比转炉钢更不容易发生粗化。

关键词 Ti 微合金化钢 Ti(C,N) Ostwald 熟化

Ostwald Ripening Regularity of Ti(C,N) in 0.02 ~ 0.05Ti Microalloying Steel

Qi Haiquan^{1,2}, Yong Qilong¹, Yong Xi^{1,3}, Li Jikang¹ and Zhang Liping⁴

(1 Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081; 2 School of Mechanics and Electricity, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093; 3 Institute of Computing Technology, Chinese Academy of Science, Beijing 100190; 4 Technical Center, Shandong Laiwu Iron and Steel Group, Laiwu 271104)

Abstract Theoretical calculation of Ostwald ripening regularity of Ti(C,N) in 0.2% C, 0.004% ~ 0.008% N, 0.02% ~ 0.05% Ti microalloying steel at 850 ~ 1400 °C has been carried out. Results show that at below 1000 °C, the coefficient of coarsening velocity- m of Ti(C,N) is less than $1 \text{ nm/s}^{1/3}$, at 1400 °C that is $4 \sim 5 \text{ nm/s}^{1/3}$; with definite N content in steel and at definite temperature the coarsening velocity of Ti(C,N) increases with increasing Ti content, therefore with decreasing Ti content in steel is remarkably available for Ostwald-ripening of Ti(C,N). With definite Ti content in steel, at definite temperature the coarsening velocity of Ti(C,N) obviously decreases with increasing N content in steel, it shows that coarsening of Ti(C,N) particles in electric furnace steel are more difficult than that in converter steel.

Material Index Ti Microalloying Steel, Ti(C,N), Ostwald Ripening

根据文献[1]计算方法,将碳含量固定为0.2%,对氮含量为0.004%和0.008%,钛含量(%)为0.02、0.03、0.04、0.05八组成分钢中Ti(C,N)的Ostwald熟化过程^[2-7]进行了研究。

1 Ostwald 熟化规律

一定温度下保温一定时间后未溶第二相的平均尺寸 d 可根据第二相的 Ostwald 熟化规律进行计算:

$$d_t^3 = d_0^3 + \frac{64D\sigma V_{MCN}^2 C_0}{9RTV_m C_p} t = d_0^3 + m^3 t \quad (1)$$

式中: d_t 、 d_0 -分别为 t 时间后和初始时第二相的平均尺寸; D - 控制性元素 M 在基体中的扩散系数; σ -第二相与基体之间的半共格界面能; V_{MCN} - 第二相的摩尔体积; V_m - 控制性元素的摩尔体积; C_0 、 C_p - 分别为控制性元素 M 在基体中和在第二相中的平衡原子浓度; R - 摩尔气体常数; T - 绝对温度。高温下铁基体为奥氏体;若初始尺寸 d_0 很小,可忽略 d_0 的影

$$\text{响而简化为: } d_t \approx mt^{1/3} \quad (2)$$

m 称为第二相的粗化速率系数。

$$m = \left(\frac{64D\sigma V_{MCN}^2 C_0}{9RTV_m C_p} \right)^{1/3} \quad (3)$$

而当 $mt^{1/3}$ 相对较小时, $d_t \approx d_0$, 即第二相颗粒基本不发生聚集长大。

2 Ti(C,N) 的 Ostwald 熟化过程

对碳氮化钛的熟化而言,控制性元素是钛。钛在奥氏体中的扩散系数为:

$$D = 0.15 \exp\left(-\frac{251\,000}{RT} \right) \quad (4)$$

1100℃时钛的摩尔体积 V_m 为 $1.091\,91 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, TiC、TiN 的摩尔体积分别为 $1.242\,87 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ 和 $1.181\,86 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$, Ti(C,N) 的摩尔体积 V_{MCN} 可根据 TiC 和 TiN 的摩尔体积采用线性内

插法计算,由于它们随温度的变化很小,故可忽略其随温度的变化。钛在Ti(C,N)中的平衡原子浓度 C_p 为1,而在基体中的原子浓度可根据其平衡固溶量 $[Ti]$ 由下式计算:

$$c_0 = \frac{[Ti]A_{Fe}}{100A_{Ti}} = \frac{55.847[Ti]}{4790} \quad (5)$$

式中: A_{Fe} 、 A_{Ti} 分别为铁和钛的相对原子质量(原子量)。将相关数据分别代入(4)式、(5)式并最终通过公式(3)进行计算,其中半共格界面能 σ 由文献[2]计算得到。不同钛、氮含量的微合金钢中不同温度下Ti(C,N)的粗化速率系数 m 的计算结果见表1,其随温度和钢材成分的变化见图1。

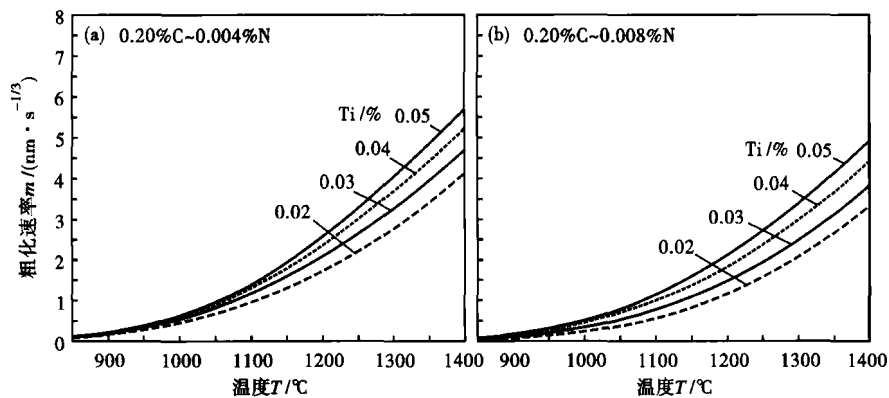


图1 温度和Ti含量对钢中Ti(C,N)粗化速率的影响

Fig. 1 Effect of temperature and Ti content on coarsening velocity of Ti (C, N) in steel

3 讨论

由上述理论计算结果可以看出,碳氮化钛颗粒的粗化速率随温度升高非常明显地增大,但相比其他体系的第二相其粗化速率要小得多,即碳氮化钛相比其他碳化物、氮化物、硫化物、金属间化合物来说在高温下不容易发生粗化^[2],这便是微钛处理钢采用碳氮化钛来控制奥氏体晶粒粗化的重要原因。1000℃以下的温度碳氮化钛的粗化速率系数均小于 $1 \text{ nm/s}^{1/3}$,即使保温时间达到 10^6 s , $mt^{1/3}$ 也小于100 nm,因而最终得到的碳氮化钛颗粒的尺寸主要取决于沉淀析出相变完成时的初始尺寸;即使温度达到1400℃时,碳氮化钛的粗化速率系数为 $4 \sim 5 \text{ nm/s}^{1/3}$,只要保温时间小于8000 s($t^{1/3}$ 小于 $20 \text{ s}^{1/3}$), $mt^{1/3}$ 也小于100 nm,因而最终得到的碳氮化钛颗粒的尺寸也主要取决于沉淀析出相变完成时的初始尺寸。

由理论计算结果还可以看出,相同氮含量时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中钛含量的增加而不断增大,因而降低钢中钛含量对碳氮化钛的熟

表1 不同钛、氮含量钢中不同温度下碳氮化钛的粗化速率系数/ $(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1/3})$

Table 1 Coefficient of coarsening velocity of Ti (C, N) with different Ti and N content in steel at different temperature / $(\text{nm} \cdot \text{s}^{-1/3})$

温度/ °C	Ti/%							
	0.004% N				0.008% N			
	0.02	0.03	0.04	0.05	0.02	0.03	0.04	0.05
850	0.11	0.13	0.14	0.14	0.05	0.08	0.11	0.12
900	0.18	0.22	0.24	0.25	0.09	0.14	0.18	0.21
930	0.25	0.30	0.32	0.33	0.13	0.19	0.25	0.28
950	0.30	0.36	0.39	0.41	0.16	0.23	0.30	0.34
1000	0.47	0.56	0.61	0.64	0.25	0.37	0.48	0.54
1100	0.97	1.19	1.32	1.40	0.59	0.80	1.02	1.16
1200	1.72	2.09	2.37	2.58	1.17	1.50	1.85	2.13
1300	2.76	3.26	3.68	4.03	2.09	2.51	2.98	3.40
1400	4.12	4.70	5.23	5.70	3.35	3.86	4.41	4.94

化过程明显有利。而相同钛含量时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中氮含量的增加而显著降低,这表明电炉钢中碳氮化钛颗粒比转炉钢更不容易发生粗化。

4 结论

相同氮含量时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中钛含量的增加而不断增大,因而降低钢中钛含量对碳氮化钛的熟化过程明显有利。

而相同钛含量时,相同温度下碳氮化钛的粗化速率随钢中氮含量的增加而显著降低,这表明电炉钢中碳氮化钛颗粒比转炉钢更不容易发生粗化。

参考文献

- 1 雍岐龙. 钢铁材料中第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006
- 2 Lifshitz I M, Slyozov V V. The Kinetics of Precipitation From Super-saturated Solid Solutions. J Phys Chem Solids, 1961, 19: 35
- 3 Wagner C. Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). Zeit Electrochemie, 1961, 65: 581
- 4 Speight M V. Growth Kinetics of Grain-boundary Precipitates. Acta Metall. 1968, 16: 133
- 5 Kirchner H P K. Coarsening of Grain-boundary Precipitates. Metall Trans. 1971, 2: 2861
- 6 雍岐龙. 稀溶体中第二相质点的 Ostwald 熟化——普适微分方程. 钢铁研究学报, 1991, 3(4): 51
- 7 雍岐龙, 白埃民, 干勇. 稀溶体中第二相质点的 Ostwald 熟化——解析解. 钢铁研究学报, 1992, 4(1): 59

元海全(1981-),男,博士研究生,微合金化钢研究。

收稿日期:2009-07-15