

· 试验研究 ·

夹杂物诱发晶内铁素体形核的动力学模型

朱立光¹ 吴耀光² 张彩军¹ 阎少宏³

(1 河北联合大学冶金与能源学院,唐山 063009;2 河北钢铁集团石钢公司炼钢分厂,石家庄 050031;

3 河北联合大学理学院,唐山 063009)

摘要 依据实验现象和非均质形核热力学机理,结合数学运算,建立了夹杂物诱发晶内铁素体形核的动力学模型。结果表明,基底相为顶角 α 的正三棱锥,形核相为球形的形核模型,基底相嵌入形核相的体积大,润湿角小,且顶角 α 存在最佳值约为 34° 时,形核最容易。通过0.45% C 钢铸坯150℃ 10 min 加热后以30℃/min冷却至500℃,再以100℃/min冷却至室温的试验表明,在钢中获得了大量的具有典型形状的氮化钛夹杂物,并诱发晶内铁素体形核,分割了奥氏体晶粒,细化组织。

关键词 夹杂物 晶内铁素体 诱发形核 动力学 模型

Dynamics Model of Intra-Granular Ferrite Nucleation Induced by Inclusions

Zhu Liguang¹, Wu Yaoguang², Zhang Caijun¹ and Yan Shaohong³

(1 College of Metallurgy and Energy Resources, Hebei United University, Tangshan 063009;

2 Steelmaking Works, Shijiazhuang Iron and Steel Co Ltd, Hebei Iron and Steel Group, Shijiazhuang 050031;

3 College of Science, Hebei United University, Tangshan 063009)

Abstract According to the experimental phenomena and thermodynamics mechanism of heterogeneous nucleation, combined with mathematic calculation, a dynamics model of intra-granular ferrite nucleation induced by inclusions has been established. Results show that in the nucleation model basal phase is a triangular pyramid with apex angle α ; the nucleation phase is spherical nucleating model; as the volume of basal phase embedded nucleation phase is bigger with small wetting angle and there is a optimum value of apex angle α - about 34° , it is easiest to nucleate. The test of 0.45% C steel casting billet with heating at 150℃ for 10 min then cooling to 500℃ by 30℃/min rate and cooling to ambient by 100℃/min rate show that a lot of titanium nitride inclusions are got in steel to induce intra-granular ferrite nucleation, cut off austenite grain and fine structure.

Material Index Inclusions, Intra-Granular Ferrite, Induced Nucleation, Dynamics, Model

在钢的成品材中,非金属夹杂物往往会影响钢材的质量和性能。但20世纪70年代后期,焊接研究人员发现 $1\mu\text{m}$ 左右的夹杂物在焊接的冷却过程中可以诱发钢中晶内铁素体形核^[1-3],细化了钢的晶粒,起到改善钢性能的作用。早期通过借鉴了焊缝中氧化物夹杂的作用,采用喷射方法将纳米级的氧化物如 Al_2O_3 和 ZrO_2 分散到钢液中去,作为诱发钢中铁素体形核的核心,细化晶粒,提高了钢的强度。由这些夹杂物诱发形成的晶内铁素体取向杂乱、相互交叉成锁状、具有大角晶界和高密度位错,从而细化了钢的组织,有效地抑制了裂纹的发展,显著地改善了焊缝和热影响区的强度和韧性^[4]。

基于这一技术,国内外许多研究人员作了大量针对夹杂物形成、析出、诱发晶内铁素体形核的热力学研究:如铝、钛脱氧钢中氧化物的析出、长大及其对针状铁素体形成的影响^[5-10];钢中MnS夹杂对晶内铁素体形核的影响^[11-12];钢中TiN对铁素体形核

的影响^[13-14];以及钒的碳氮化物对晶内铁素体形核的影响^[15-16]等。研究夹杂物诱发晶内铁素体形核,就某一夹杂物在满足热力学条件的情况下,还应从动力学条件考量:通过建立了基底相和析出相假设为球形的形核模型^[17],很好地解释了球形和类球形夹杂物诱发晶内铁素体形核的现象。但钢中夹杂物并不都是球形或类球形,比如,在凝固过程中,析出的氮化钛粒子具有规则的方形或三角形外形^[18],故对于研究具有其它外形的夹杂是非常必要的。

基于具有规则外形的夹杂物诱发晶内铁素体形核的现象,建立了基底相是顶角为 α 正三棱锥,析出相为球形的形核模型。通过模型计算,分析该类夹杂物诱发晶内铁素体形核的最佳形状和尺寸。并通过实验进一步验证理论计算的结果。

1 夹杂物诱发晶内铁素体形核动力学模型建立

1.1 基本假设

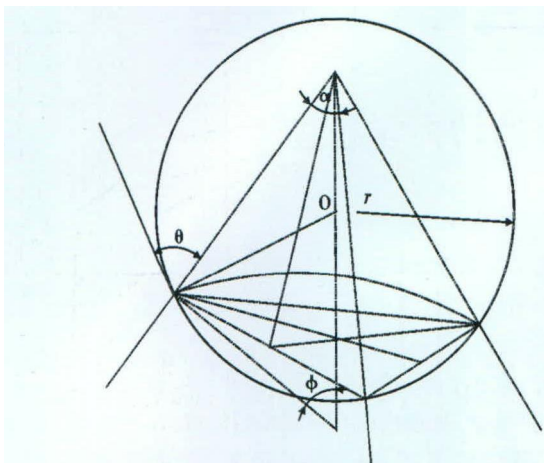


图 1 铁素体在夹杂物上形核模型示意图

Fig.1 Schematics of nucleation model of intra-granular ferrite on inclusion

假设作为基底相的夹杂物是顶角为 α 正三棱锥,析出相为球形的形核模型(图 1)。设定析出相(铁素体)在基底相(夹杂物)上附着析出时,存在以下关系:

(1) 润湿角为 $\theta, 0 \leq \theta \leq 180^\circ$; (2) 基底相为顶角 α 的正三棱锥; (3) 底面垂线的延长线与析出相半径的夹角为 $\phi, 0 \leq \phi \leq 90^\circ$; (4) 基底相嵌入形核相的边长为 a , 形核相的半径为 $r, 0 \leq a \leq 2r$ 。

铁素体在夹杂物上形核模型示意图如图 1 所示。

1.2 形核因子计算

铁素体在夹杂物上形核的临界体积 V 值为^[19]:

$$V = \frac{\pi}{3} r^3 [2 - 3\cos(\theta + \phi) + \cos^3(\theta + \phi)] - \frac{\sqrt{3}}{4} a^3 \cos^2 \phi \sin \phi \quad (1)$$

式中: r - 在夹杂物上形核的铁素体的临界半径; a - 夹杂物嵌入形核相的边长; θ - 铁素体在夹杂物上形核的润湿角; α - 正三棱锥夹杂物顶角; ϕ - 该形核模型中定义的角度变量。

铁素体在夹杂物上形核的表面能的增加值 ΔG_s 为:

$$\Delta G_s = \sum A_i \sigma_i = A_{\alpha\gamma} \sigma_{\alpha\gamma} + A_{I\alpha} \sigma_{I\alpha} - A_{I\gamma} \sigma_{I\gamma} \quad (2)$$

式中: A_i, σ_i - 各相接触表面积和单位面积界面能; 其中的下标 $i = \alpha\gamma, I\alpha$ 和 $I\gamma$ 分别表示铁素体/奥氏体、夹杂物/奥氏体和夹杂物/铁素体的界面能。

其中:

$$A_{I\alpha} = A_{I\gamma} = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \cos \phi \sqrt{1 - \frac{3}{4} \cos^2 \phi} \quad (3)$$

$$A_{\alpha\gamma} = 2\pi r^2 [1 - \cos(\theta + \phi)] \quad (4)$$

$$\Delta G_s = 2\pi r^2 [1 - \cos(\theta + \phi)] \sigma_{\alpha\gamma} + \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \cos \phi \sqrt{1 - \frac{3}{4} \cos^2 \phi} (\sigma_{I\alpha} - \sigma_{I\gamma}) \quad (5)$$

铁素体在夹杂物上形核所需克服的自由能 ΔG 为:

$$\Delta G = -V \Delta G_v + \Delta G_s \quad (6)$$

式中: $V, \Delta G_v, \Delta G_s$ - 铁素体在夹杂物上形核的临界体积、体积自由能差和增加的表面能。

由式(1)、(2)、(5)、(6)可得式(7):

$$\Delta G = -\Delta G_v \left\{ \frac{\pi}{3} r^3 [2 - 3\cos(\theta + \phi) + \cos^3(\theta + \phi)] - \frac{\sqrt{3}}{4} a^3 \cos^2 \phi \sin \phi \right\} + 2\pi r^2 [1 - \cos(\theta + \phi)] \sigma_{\alpha\gamma} + \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2 \cos \phi \sqrt{1 - \frac{3}{4} \cos^2 \phi} (\sigma_{I\alpha} - \sigma_{I\gamma}) \quad (7)$$

由图 1 得知几何关系:

$$r \sin(\theta + \phi) = a \cos \phi \quad (8)$$

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \cos \phi = \sin \frac{\alpha}{2} \quad (9)$$

为了求得在夹杂物上形核的铁素体的临界半径 r 和临界体积功 ΔG_I , 采用 Lagrange 乘子法处理, 得, 令 $\beta = \theta + \phi$, 得出:

$$r = \frac{2\sigma_{\alpha\gamma}}{\Delta G_v} \quad (10)$$

$$\lambda = -\pi r \sigma_{\alpha\gamma} \sin 2\beta \quad (11)$$

均匀形核临界形核功为:

$$\Delta G_H = \frac{16\pi\sigma_{\alpha\gamma}^3}{(\sqrt{3} \Delta G_v^{\alpha\gamma})^2} \quad (12)$$

式中: $\sigma_{\alpha\gamma}, \Delta G_v^{\alpha\gamma}$ - 均匀形核的铁素体与奥氏体的界面能和体积自由能差。

设铁素体在夹杂物上形核比例因子:

$$P = \Delta G_I / \Delta G_H \quad (13)$$

式中: $\Delta G_H, \Delta G_I$ - 均质形核和非均质形核的形核功。

联立式(7)、(10)、(12)、(13)得出式(14), 即形核比例因子 P 的表达式。

$$P\left(\frac{a}{r}, \theta, \phi\right) = \left\{ [2 - 3\cos(\theta + \phi) + \cos^3(\theta + \phi)] - \frac{3\sqrt{3}}{4\pi} \left(\frac{a}{r}\right)^3 \cos^2 \phi \sin \phi \right\} / 4 \quad (14)$$

2 结果与讨论

在建立的非均质形核模型中,形核因子 P 是衡量夹杂物诱发晶内铁素体形核难易程度的主要指标。

2.1 基底相形状及润湿角对形核的影响

将以基底相假设为正三棱锥的形核模型与基底相假设为球形的形核模型相比较,其结果如图2和图3所示。

由图3可看出,在基底相为正三棱锥的夹杂物上形核时,随着嵌入铁素体内边长的增加以及润湿角的变小,形核越容易。当嵌入的边长为0时,即均质形核。当嵌入的边长为 $2r$ 时,即形核相在平面上形核。比较铁素体在基底相是正三棱锥和球形的夹杂物上发生非均质形核,当润湿角一定时,存在一定

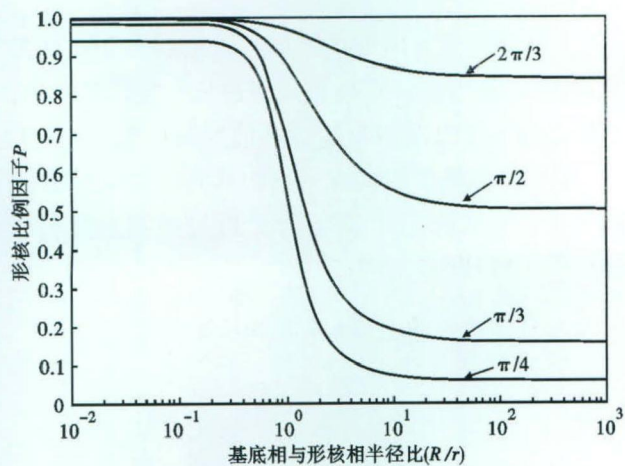


图2 不同接触角下形核比例因子 P 与基底相和形核相半径比的关系

Fig. 2 Relation between nucleation ratio factor P and ratio of basal phase radius and nucleated phase radius at different contact angles

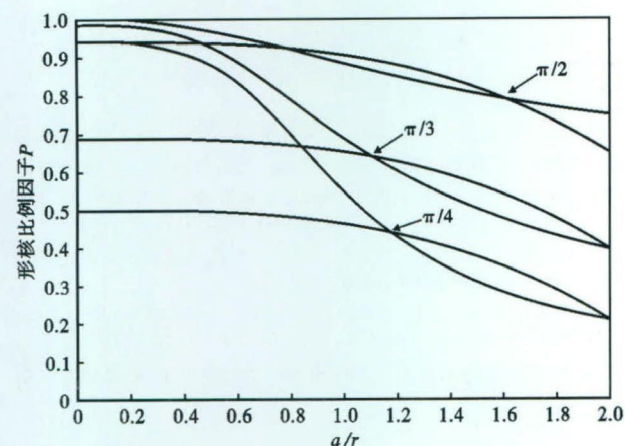


图3 不同接触角下形核比例因子 P 与夹杂物嵌入铁素体边长 a 和临界铁素体形核半径 r 比例之间的关系

Fig. 3 Relation between nucleation ratio factor P and ratio of side length a of embedded inclusion in ferrite and critical ferrite nucleating radius r at different contact angles

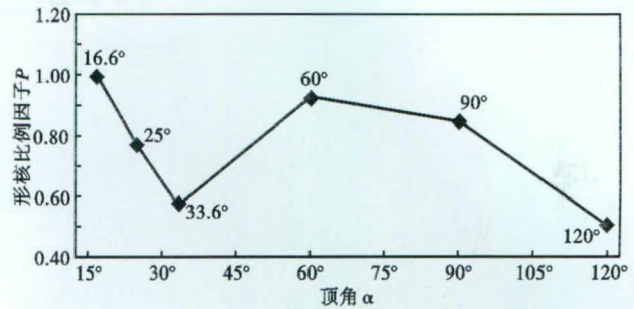


图4 当边长 $a =$ 形核半径 r ,形核比例因子 P 和顶角 α 的关系
Fig. 4 As side length $a =$ nucleated phase radius r , relation between nucleation ratio factor P and apex angle α

尺寸的基底相是正三棱锥的形核比基底相是球形的形核因子小。并且润湿角越小,基底相是正三棱锥的形核比基底相是球形的形核越容易,且具有规则形状的夹杂物的尺寸范围越大。

2.2 顶角 α 值对形核的影响

为研究顶角 α 值与 P 因子的关系,探究具有最小形核因子 P 时,顶角 α 的值。特选取,基底相嵌入的边长 $a = r$ 时,顶角 α 为 90° 、 60° 、 33.6° 、 25° 、 16.6° ,分别计算其形核因子 P ,计算结果如图4所示。

由图4可以看出,在该形核模型下,当顶角 α 约为 34° 时,形核因子 P 约为 0.55,其值相对最小,即夹杂物作为基底相为此形状的三棱锥时容易诱发铁素体形核。同时,当顶角 α 为 120° 时,该形核模型相当于形核相在平面上形核,其形核因子 $P = 0.5$,即形核功为均质形核功的一半,也相对容易诱发铁素体在基底相上形核。

2.3 实验结果与分析

基于建立的非均质形核动力学模型,根据不同种类夹杂物具有的典型的形状特征,通过控制脱氧剂种类和凝固过程中夹杂物的析出,在钢中得到具有较好诱发晶内铁素体形核的动力学条件的夹杂物,从而从动力学方面提高夹杂物作为晶内铁素体形核核心的利用率。

取45钢铸坯试样,加工成 $\Phi 7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$,利用激光共聚焦显微镜,精确控制保温时间和冷却速度。先升温至 1150°C ,保温 10 min,以 $30^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却速度冷却至 500°C ,再以 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 冷却至室温。通过电镜观察腐蚀后的组织及能谱分析发现,在钢中得到了相当数量具有典型形状的氮化钛夹杂物,并诱发了晶内铁素体形核,分割了奥氏体晶粒,细化了组织。如图5所示的4种具有比较典型形状的,作为晶内铁素体形核核心的夹杂物。4种夹杂物中图5(a,b,c)中分别体现出了基底相是顶角为锐角

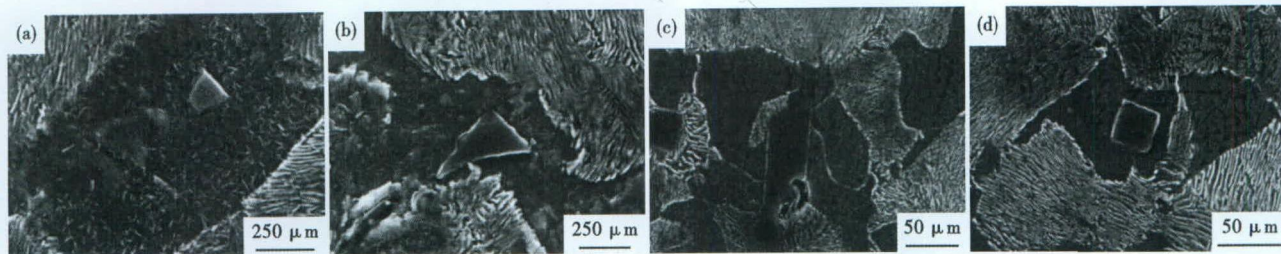


图5 0.45% C 钢晶内铁素体在典型形状夹杂物上形核:(a)梯形;(b)三角形;(c)菱形;(d)正方形

Fig. 5 0.45% C steel intra-granular ferrite nucleated on typical shape inclusion: (a) trapezoid; (b) triangle; (c) rhombic; (d) square

的三菱锥形核模型,其中图5(c)中,较为清晰的显示了夹杂物周围的几块晶内铁素体在夹杂物上形核的部位,基底相有顶角为锐角的三菱锥,有平面。图5(d)则清楚的显示了正方形夹杂物诱发晶内铁素体形核的模型。

由此可见,发现除球形外,具有规则的四边形或三角形外形的夹杂物诱发晶内铁素体形核是共同存在,说明在钢中发现铁素体转变过程中,虽然具有该类外形的夹杂物诱发行核的形核功比球形夹杂物诱发行核功要大,但是这些夹杂物在钢中局部具有相对较小的形核功时,故便可在其周围诱发晶内铁素体形核。

4 结论

(1)铁素体分别在基底相是正三棱锥和球形的

夹杂物上发生非均质形核时,润湿角一定时,存在一定尺寸的规则形状的夹杂物比在球形夹杂物上形核容易。且润湿角越小,该尺寸范围越大。

(2)在基底相为正三棱锥的夹杂物上形核时,嵌入形核相内的体积越大,形核越容易;润湿角越小,形核越容易。

(3)基底相为顶角 α 的正三棱锥的夹杂物诱发铁素体形核时,嵌入形核相内的边长一定的条件下, α 存在最佳值约为 34° ,此时 P 值约为0.55。

(4)具有典型形状的夹杂物具有很好的诱发晶内铁素体形核的能力,并且可以通过控制保温和冷却在钢中得到该夹杂物。

河北省自然科学基金(编号:E2013209207)

参考文献

- [1] 殷 匠,张怀珺. 氧化物冶金技术及其应用[J]. 沪昌科技, 1996, 1(4): 11-19.
- [2] Harrison P L. Influence of Oxygen-rich Inclusions on the γ - α Phase Transformation in High Strength Low-alloy (HSLA) Steel Weld Metals[J]. Journal of Materials Science, 1981, 16(8): 2218-2226.
- [3] Cochrane R C. The Nature of Acicular Ferrite in HSLA Steel Weld Metals[J]. Journal of Materials Science, 1982, 17(3): 732-740.
- [4] Hasegawa Masayoshi, Takeshita Kazuhiko. Strengthening of Steel by the Method of Spraying Oxide Particles into Molten Steel Stream[J]. Metallurgical Transactions, 1978, 9B(3): 383-388.
- [5] 尚德礼,吕春风,于广文. 钢中铝对钛氧化物及针状铁素体形成的影响[J]. 炼钢, 2009, 25(5): 25-27.
- [6] 尚德礼,吕春风. 微合金钢中夹杂物诱导晶内铁素体析出行为[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(8): 864-869.
- [7] 尚德礼,李德刚,吕春风,等. 基于氧化物冶金技术的钛/铝脱氧技术应用研究[J]. 北京科技大学学报, 2010, 32(11): 1418-1421.
- [8] 尚德礼,吕春风,于广文. 冷却速度对Ti脱氧钢中针状铁素体形成的影响[J]. 炼钢, 2009, 25(4): 54-57.
- [9] 尚德礼,吕春风,于广文. 钛脱氧低碳钢液凝固过程中氧化物的析出和长大[J]. 铸造, 2008, 57(6): 553-556.
- [10] 吕春风,尚德礼,于广文. 钛脱氧钢中针状铁素体的形成[J]. 鞍钢技术, 2008, 1(4): 23-26.
- [11] Kim Han S, Lee Hae-Geon, Oh Kyung-Shik. Optimization of Steel Chemistry for MnS Precipitation on Oxide Inclusions in Si/Mn Deoxidized Steel[J]. ISIJ International, 2000, 40(Supplement): 82-86.
- [12] Oikawa Katsunari, Ishida Kiyohito, Nishizawa Taiji. Effect of Titanium Addition on the Formation and Distribution of MnS Inclusions in Steel during Solidification[J]. ISIJ International, 1997, 37(4): 332-338.
- [13] Bramfitt Bruce L. The Effect of Carbide and Nitride Addition on the Heterogeneous Nucleation Behavior of Liquid Iron[J]. Metallurgical Transactions, 1970, 1(7): 1987-1995.
- [14] 陈赛克,李静媛. MnS + TiN 夹杂物对超高强度钢韧性的影响[J]. 成都科技大学学报, 1988, 1(5): 129-134.
- [15] Furuhashi T, Shinyoshi T, Miyamoto G, et al. Multiphase Crystallography in the Nucleation of Intragranular Ferrite on MnS + V(C, N) Complex Precipitate in Austenite[J]. ISIJ International, 2003, 43(12): 2028-2037.
- [16] Guo Z, Kimura N, Tagashira S, et al. Kinetics and Crystallography of Intragranular Pearlite Transformation Nucleated at (MnS + VC) Complex Precipitates in Hypereutectoid Fe-Mn-C Alloys[J]. ISIJ International, 2002, 42(9): 1033-1041.
- [17] 王 巍,付立铭. 夹杂物/析出相尺寸对晶内铁素体形核的影响[J]. 金属学报, 2008, 44(6): 723-728.
- [18] 翁庆宇. 超细晶钢—钢的组织细化理论与控制技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [19] 蔡 珣. 材料科学与工程基础[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2010.

朱立光(1965-),男,博士,教授,冶金和材料研究。

E-mail: Zhulgl@heuu.edu.cn

收稿日期:2014-02-18