



AlN 和 Zr 微合金化对齿轮钢热塑性及 渗碳处理晶粒度的影响

杨飞飞^{1,2,3}, 徐海卫⁴, 耿豪⁵, 季晨曦^{1,2,3}, 狄国标^{1,2,3}

(1 首钢集团有限公司技术研究院, 北京 100043; 2 绿色可循环钢铁流程北京市重点实验室, 北京 100043; 3 北京市能源用钢工程技术研究中心, 北京 100043; 4 首钢京唐钢铁联合有限责任公司, 唐山 063200; 5 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 齿轮钢渗碳过程常采用 AlN 控制奥氏体晶粒长大, 然而, AlN 大量析出将恶化其热塑性和裂纹敏感性, 且 1 050 °C 高温渗碳时 AlN 回溶, 钉扎作用减弱。通过设计不同 AlN 浓度积 ($[\%Al][\%N]$) 以及 Zr 微合金化的钢种, 研究 AlN 和 Zr 微合金化对于 20Cr 系齿轮钢热塑性和渗碳处理奥氏体晶粒长大行为的影响, 结果表明: 对于 20Cr 系齿轮钢, 提高 AlN 浓度积会使其热塑性恶化, 塑性低谷 (750 ~ 900 °C) 向高温区移动。而渗碳过程钢中 AlN 浓度积较低或 Ostwald 熟化现象, 均会减弱 AlN 的钉扎晶界效果。因此, 将钢中的 $[\%Al][\%N]$ 控制在 $2.9 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-4}$ 之间偏下限控制较为合适。此外, 齿轮钢中的 Zr 在凝固过程中会优先析出粗大的 Zr(C, N), 而造成 AlN 析出量减少, 削弱钉扎晶界的效果。故需要对 N 元素含量进行控制, 避免粗大高温析出相的出现对 AlN 造成影响。

关键词: 齿轮钢; AlN; 热塑性; 晶粒度; Zr 微合金化

DOI:10.20057/j.1003-8620.2023-00020 中图分类号: TG113

Effect of AlN and Zr Microalloying on Thermoplasticity and Grain Size of Carburized Gear Steel

Yang Feifei^{1,2,3}, Xu Haiwei⁴, Gen Hao⁵, Ji Chenxi^{1,2,3}, Di Guobiao^{1,2,3}

(1 Shougang Research Institute of Technology, Beijing 100043, China; 2 Beijing Key Laboratory of Green Recyclable Process for Iron and Steel Production Technology, Beijing 100043, China; 3 Beijing Energy Steel Engineering and Technology Research Center Beijing 100043, China; 4 Shougang Jingtang Iron and Steel United Co., Ltd., Tangshan 063200, China; 5 University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

Abstract: In the carburizing process of gear steel, AlN is often used to control the growth of austenite grains. However, the large amount of AlN precipitation will deteriorate its thermoplasticity and crack sensitivity, and AlN remelts during high temperature carburizing at 1 050 °C, the pinning effect is weakened. By designing steel grades at different AlN concentration product ($[\%Al][\%N]$) and Zr microalloying, to study the effect of AlN and Zr microalloying on the growing behavior of thermoplastic and carburization grains of 20 Cr gear steel. The results show that: for 20Cr series gear steel, increasing the AlN concentration product will deteriorate the hot ductility and make the plastic trough (750-900 °C) to move to the high temperature zone. However, the low AlN concentration product or Ostwald ripening phenomenon during carburizing process will weaken the grain boundary pinning effect of AlN. Therefore, it is more appropriate to control $[\%Al][\%N]$ in steel at the lower limit between $2.9 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-4}$. In addition, the Zr in gear steel will preferentially precipitate coarse ZrN during the solidification process, resulting in a decrease in the amount of AlN precipitation and weakening the effect of pinning grain boundaries. Therefore, it is necessary to control the content of N elements to avoid the influence of coarse high temperature precipitation phase on AlN.

Key Words: Gear Steel; AlN; Hot Ductility; Grain Size; Zr Microalloying

表面渗碳是调控齿轮钢服役性能的常用热处理措施, 高温高效渗碳工艺是当前高速重载大模数齿轮热处理的研究课题。如何基于合金设计确定合理的渗碳工艺和有效控制高温渗碳过程中奥氏体晶粒长大, 一直是高端齿轮制造过程十分关注的问题。Cr 系齿轮钢渗碳工艺通常在 930 °C 左右, 是产品生产过程中能耗高、效率低和污染大的环节。

因此, 适当提高渗碳温度、缩短渗碳时间并控制高温渗碳过程的奥氏体晶粒度达到 6.0 级以上, 已成为当前高端汽车制造厂的迫切要求^[1]。实践表明, 当前成分体系下, 常规的 20Cr 齿轮钢经 950 °C 以上温度渗碳会发生明显的晶粒粗化现象, 严重影响后续产品的服役性能^[2-5]。因此, 在 950 ~ 1 000 °C 高温下渗碳处理, 必须要求钢中具有大量弥散分布的

AlN等二次相钉扎晶界,抑制晶粒粗化倾向^[6-8]。然而,随着齿轮钢中Al和N含量的提高,在连铸冷却过程极易发生大量AlN沿奥氏体晶界呈链状析出,造成晶界弱化、热塑性降低以及铸坯表面裂纹敏感性显著增加^[9]。因此,精确控制钢中N含量及其氮化物析出,对于保持良好的热塑性,并满足后续轧材高温渗碳晶粒度可控的需求具有重要意义。

有研究表明,1 000 °C以上高温渗碳齿轮钢中添加适量微合金化元素Zr,可利用高温稳定性更好的二次相Zr(C,N)有效抑制晶界迁移,具有阻止奥氏体晶粒长大、抑制晶粒粗化现象^[10-15]。Baker等人^[12]研究表明,钢中Zr含量0.011%、N含量0.004 7%,奥氏体晶粒粗化的临界温度为1 050 °C。Maia等人^[13]研究发现,在1 200 °C下Zr对奥氏体晶粒再加热长大具有一定控制效果。罗瀚宇等人^[14]指出,Zr不仅可以推迟奥氏体的再结晶和晶粒长大,还能增加Ti微合金钢中析出相的数量。然而,热力学分析表明,Zr微合金钢很可能在凝固过程先析出粗大ZrN颗粒,同样不利于铸坯的热塑性,且会明显降低后续AlN的析出量,从而削弱其热处理过程中钉扎晶界效果。本研究拟基于热模拟试验,探讨不同Al、Zr和N含量下20Cr钢的高温热塑性与奥氏体晶粒长大行为,为适合高温渗碳工艺的Cr系齿轮钢合金设计、连铸表面质量和渗碳处理晶粒度的保证提供理论与实验依据。

1 实验材料与方法

高温热塑性实验在Gleeble 3500型热模拟试验机上进行,为使热塑性实验接近铸坯的实际铸态组织特征,热塑性实验样品取自国内某钢厂实际生产的20Cr齿轮钢铸坯,其合金成分见表1,样品尺寸为:直径Φ10 mm,长度110 mm,两端螺纹为M10 mm×10 mm。拉伸温度为650~1 050 °C,试样以10 °C/s加热至1 350 °C,保温10 min以使试样中AlN完全固溶。随之以3 °C/s冷却至1 150 °C后,以

0.4 °C/s冷却至拉伸温度,保温3 min待温度稳定后开始拉伸至试样断裂,应变速率为 10^{-4} s^{-1} ,断裂后立即快速冷却降温。

模拟渗碳处理实验样品采用50 kg真空感应炉冶炼,锻造成断面为40 mm×40 mm方件,其化学成分见表1。从中切取13 mm×13 mm×15 mm试样,通过马弗炉进行模拟渗碳处理。为研究不同AlN浓度积的20Cr钢材在不同渗碳处理制度下的奥氏体晶粒长大行为,设计模拟渗碳工艺见表2。

经模拟渗碳处理后的试样进行金相试样制备,采用饱和苦味酸活性试剂浸蚀,在光学显微镜下观察原奥氏体晶粒,根据ASTM标准通过Nano-Measurer分析软件测定晶粒平均尺寸。通过冷场发射电镜(FESEM)、透射电镜(TEM)对于析出物形貌、成分进行微观尺度观察。透射电镜试样为碳复型试样,其制备过程为:样品表面经耐水砂纸打磨后抛光→4%硝酸酒精溶液浸蚀→喷碳膜→1%~2%盐酸溶液脱碳膜→捞取碳膜(铜网)。此外,通过Thermo-Calc热力学软件计算析出相的组成,采用TCFE8铁基数据库,各组元按质量分数输入,钢种化学成分见表1。

2 实验结果及讨论

2.1 AlN对齿轮钢热塑性影响

利用拉伸温度与断面收缩率的关系反映其热塑性,国内某钢厂20Cr齿轮钢的热塑性曲线如图1所示。若以断面收缩率小于40%作为裂纹敏感性判断依据,该齿轮钢铸坯约在750 °C和900 °C附近存在两个塑性低谷,断面收缩率最小为20%。一般认为,750 °C附近的脆性断裂归因于其接近 Ar_3 温度,在晶界产生的较薄先共析铁素体膜会急剧恶化钢坯的热塑性^[16-17];900 °C附近的脆性机制则归因于晶界AlN粒子的大量析出^[18-19]。其中,脆性区850 °C附近的热塑性回升现象,原因在于AlN大量析出后可能发生熟化、数密度降低^[18]。实际连铸过程中矫直段铸坯温度如果落在该温度区间,则容易发生角

表1 高温热塑性及模拟渗碳处理实验钢20Cr化学成分(质量分数)

| Table 1 Chemical composition of 20Cr for high temperature thermoplastic and simulated carburizing test steel | | % | | | | | | | |
|--|-----|------|------|------|------|-------|-------|-------|-----------------------|
| 实验钢 | 试样号 | C | Si | Mn | Cr | Zr | Als | N | $[\%Al][\%N]/10^{-4}$ |
| 高温热塑性样 | 铸坯 | 0.21 | 0.32 | 0.88 | 1.23 | - | 0.028 | 0.018 | 5.1 |
| | 1# | 0.22 | 0.31 | 0.89 | 1.21 | - | 0.018 | 0.007 | 1.2 |
| | 2# | 0.22 | 0.31 | 0.88 | 1.22 | - | 0.019 | 0.015 | 2.9 |
| 渗碳锻造样 | 3# | 0.21 | 0.30 | 0.88 | 1.22 | - | 0.029 | 0.012 | 3.3 |
| | 4# | 0.21 | 0.32 | 0.88 | 1.23 | - | 0.028 | 0.018 | 5.1 |
| | 5# | 0.21 | 0.27 | 0.85 | 1.23 | 0.012 | 0.024 | 0.010 | 2.4 |
| | 6# | 0.23 | 0.31 | 0.90 | 1.20 | 0.012 | 0.033 | 0.012 | 4.0 |

表 2 模拟渗碳工艺

Table 2 Simulated carburizing process

| 模拟渗碳工艺 | | 实验钢 |
|--------|------|--|
| 温度/°C | 时间/h | |
| 950 | 4 | 1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 、4 [#] 、5 [#] 、6 [#] |
| 970 | 4 | 1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 、4 [#] |
| 990 | 4 | 1 [#] 、2 [#] 、3 [#] 、4 [#] |
| 1 050 | 0.5 | 5 [#] 、6 [#] |
| 1 050 | 1 | 5 [#] 、6 [#] |
| 1 050 | 2 | 5 [#] 、6 [#] |

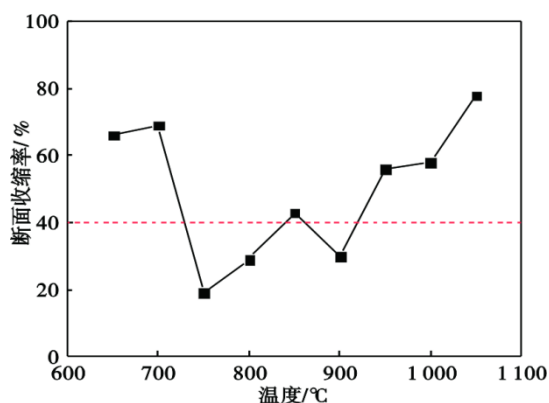


图 1 20Cr 齿轮钢热塑性曲线图

Fig. 1 Hot ductility curve of 20Cr gear steel

部横裂纹^[19]。

该钢厂 20Cr 齿轮钢为铝脱氧钢,加入钢中的铝除了与氧结合形成 Al₂O₃ 等脱氧产物,钢中还残留有一定的酸溶铝。在钢中 [%N] 固定时,随着酸溶铝含量增加,钢中 AlN 浓度积逐渐升高,铸坯冷却时 AlN 析出量和析出温度会逐渐提高。因此,由 AlN 析出引起的铸坯塑性低谷也将随之变化。Schwerdtfeger^[20] 认为热塑性低谷与应变速率、冷却速率以及 AlN 浓度积 ([%Al][%N]) 明显相关,并通过实验数据回归得到如下所示的热塑性预测模型:

$$RA_{min} = 10 + 45 \left\{ 1 + thg \left[0.477 \log \dot{\epsilon} - 0.1764 \log \overline{c.r.} - 0.4118 \log ([\%Al][\%N]) - 0.6596 \right] \right\} \quad (1)$$

$$T_{RAmin} = 700 + 13 \log \overline{c.r.} + 11 \left\{ \log ([\%Al][\%N]) + 6 \right\}^2 \quad (2)$$

式中: $\dot{\epsilon}$ 为应变速率,取 $5 \times 10^{-4} s^{-1}$, $\overline{c.r.}$ 是断裂前的平均冷却速率,取 $0.2 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 。模型计算所用化学成分由表 1 所得,计算结果如图 2 所示。RA_{min} 为最小断面收缩率,即热塑性曲线中的塑性低谷, T_{RAmin} 为 RA_{min} 时对应的拉伸温度。

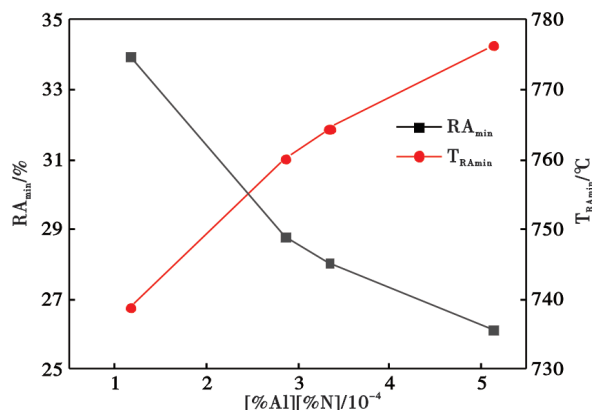


图 2 [%Al][%N] 对齿轮钢热塑性影响

Fig. 2 The effect of [%Al][%N] on hot ductility of gear steel

由图 2 可见,当 [%Al][%N] 由 1.2×10^{-4} 增加至 5.1×10^{-4} 时,塑性低谷对应的断面收缩率 RA_{min} 将降低约 8%,且塑性低谷温度向高温区移动 35 °C 左右,这势必会增加铸坯角部温度的控制难度;而进一步增大 [%Al][%N] 则会使塑性进一步恶化,这与王明林等人^[21] 研究结果较为相似。

因此,从改善铸坯高温热塑性的角度出发,应尽可能减小钢中 AlN 浓度积,由于 20Cr 齿轮钢采用 Al 脱氧,钢中酸溶铝含量较高,可以通过降低钢中 N 含量,控制 [%Al][%N] 以改善其热塑性^[22]。然而随着钢中 [%Al][%N] 逐渐降低,AlN 的析出与晶界钉扎作用将受到影响,不利于渗碳处理过程中奥氏体晶粒尺寸的控制。

2.2 AlN 对渗碳处理后奥氏体晶粒尺寸的影响

模拟渗碳处理实验的原奥氏体形貌部分结果如图 3 所示。图 3(a)、(c) 为 1[#] 钢不同渗碳温度的结果,可以看到明显的混晶现象,在粗化的奥氏体晶粒周围,存在较多细小的晶粒。而图 3(b)、(d) 中 2[#] 钢奥氏体晶粒细小而均匀,尺寸远小于 1[#] 钢中奥氏体晶粒尺寸。1[#] ~ 4[#] 钢模拟渗碳处理后奥氏体晶粒尺寸见表 3,晶粒度等级的统计结果如图 4 所示。在相同的渗碳工艺下,AlN 浓度积较低的 1[#] 钢,即 [%Al][%N] = 1.2×10^{-4} , 容易出现明显的晶粒粗大、混晶现象,晶粒度等级均在 3 级以下,达不到齿轮钢渗碳处理对奥氏体晶粒度的要求; AlN 浓度积较高的 2[#] ~ 4[#] 钢 ([%Al][%N] $\geq 2.9 \times 10^{-4}$) 均保持晶粒细小均匀。随着渗碳温度的提高,1[#] ~ 4[#] 钢种奥氏体晶粒尺寸均有所增大。为保证齿轮钢试样在渗碳处理过程中奥氏体晶粒度保持 6.0 级以上,需要保证 [%Al][%N] 积在 2.9×10^{-4} 以上。

研究表明^[23-24],奥氏体化过程晶粒的粗化临界

表3 1#~4#钢平均晶粒尺寸(截线法)

Table 3 Average grain size of 1#-4# steel(interception method)

| 渗碳工艺 | | 平均晶粒尺寸/ μm | | | |
|------------------------|------|-----------------------|-------|-------|-------|
| 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 时间/h | 1# | 2# | 3# | 4# |
| 950 | 4 | 102.36 | 12.71 | 13.76 | 13.11 |
| 970 | 4 | 116.88 | 16.10 | 16.59 | 17.72 |
| 990 | 4 | 112.56 | 16.08 | 18.47 | 16.79 |

温度 T_c 与奥氏体中铝氮含量存在以下关系:

$$T_c = \frac{531.055 + 0.535 \times 7400}{1.95 - \lg[\omega(\text{Al}) \times \omega(\text{N})]} \quad (3)$$

式中: T_c 为奥氏体粗化临界温度,K; $\omega(\text{Al})$ 、 $\omega(\text{N})$ 分别为固溶于奥氏体中Al和N的质量分数。

经计算1#~4#钢的奥氏体粗化临界温度 T_c 分别为932、979、987、1 013 $^{\circ}\text{C}$,如图4所示。当 $[\% \text{Al}][\% \text{N}] = 1.2 \times 10^{-4}$ 时(1#),渗碳处理温度950~990 $^{\circ}\text{C}$ 均高于 T_c ,因此,渗碳处理过程中AlN的钉扎作用不足以控制奥氏体晶粒的长大。而 $[\% \text{Al}][\% \text{N}] = 2.9 \times 10^{-4}$ 以及 3.3×10^{-4} 时(2#~3#),其 T_c 温度仅略低于990 $^{\circ}\text{C}$ 的渗碳处理温度,因此,奥氏体晶粒尺寸并没有明显的变化,评级均在8级以上。 $[\% \text{Al}][\% \text{N}] = 5.1 \times 10^{-4}$ 时,奥氏体晶粒尺寸同样可以控制在7级以上。

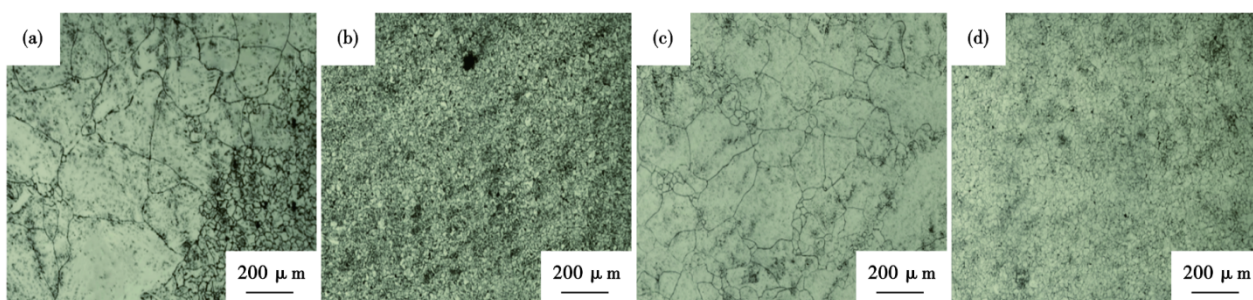
渗碳处理过程中奥氏体晶粒在一定温度范围内会随温度升高急剧长大^[25-26],因此,基体中的第二相AlN对于控制渗碳过程中奥氏体晶粒尺寸至关重要^[27-28]。由图5可知,随着AlN浓度积提高,AlN开始析出温度提高,最终的析出量增多。随着渗碳处理温度的提高,如950 $^{\circ}\text{C}$ 时部分AlN已经回溶,根据Gladman晶界钉扎模型,析出相的体积分数下降以及第二相粒子的尺寸增加会导致其对晶界移动的阻碍减弱;而随着渗碳处理时间延长,由于Ostwald熟化行为,AlN粒子发生小尺寸溶解以及大尺寸的长大,对于钉扎晶界作用极其不利^[29-30]。渗碳温度

的提高减弱AlN钉扎作用的同时提高晶界迁移率,促进奥氏体晶粒长大。然而从表3中数据可以发现,2#~4#钢奥氏体晶粒尺寸虽然有所增大但实际增加幅度并不大,未形成1#钢中的粗大奥氏体晶粒,说明即使在990 $^{\circ}\text{C}$ 高温下2#~4#钢中的AlN钉扎作用有所减弱时,其奥氏体晶粒尺寸仍能得到有效控制。同时,由于AlN在800 $^{\circ}\text{C}$ 左右析出量趋于稳定,与上述热塑性中的塑性低谷区基本一致。因此, $[\% \text{Al}][\% \text{N}]$ 控制在 1.2×10^{-4} 无法满足渗碳处理后晶粒度的要求,而控制在 $2.9 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-4}$ 之间是否可满足连铸热塑性的要求,需要考虑实际冷却速率以及应变速率,但综合AlN对钢坯热塑性影响以及渗碳处理钉扎晶界作用, $[\% \text{Al}][\% \text{N}]$ 可以尽量靠近控制范围的下限进行控制。

2.3 Zr微合金化对AlN钉扎作用影响

图6为5#和6#钢的平衡冷却相图。由于ZrN析出温度较高,1 495 $^{\circ}\text{C}$ 左右即从液相中析出,两者的Zr和N成分相差不大,因此,ZrN的析出量相近。但ZrN的优先析出导致钢中实际AlN浓度积要低于合金成分所显示的 2.4×10^{-4} 和 4×10^{-4} ,最终钢中AlN的体积分数与相同AlN浓度积的无Zr钢相比有所降低。由图5可知,3#钢的AlN浓度积为 3.3×10^{-4} ,明显低于6#钢($[\% \text{Al}][\% \text{N}] = 4 \times 10^{-4}$),但3#钢的AlN体积分数却略高于6#钢。

图7为5#、6#试样在950 $^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}$ 模拟渗碳处理后奥氏体晶粒图。可见试样中98%左右原奥氏体晶粒均细小均匀,平均晶粒尺寸约为15.2 μm ,如图7(a)、(c)所示;但局部存在2%左右异常粗大的晶粒,最大尺寸达到了2.7 mm左右,如图7(b)、(d)所示。与2#~4#钢相比,5#钢的AlN浓度积虽然仅有 2.4×10^{-4} ,但对应的奥氏体粗化临界温度 T_c 仍在970 $^{\circ}\text{C}$ 以上,然而在950 $^{\circ}\text{C}/4 \text{ h}$ 模拟渗碳处理后,却出现异常粗大的奥氏体晶粒,这可能是由于5#~6#

图3 渗碳处理(4 h)后奥氏体晶粒尺寸:(a)1# 950 $^{\circ}\text{C}$,(b)2# 950 $^{\circ}\text{C}$,(c)1# 990 $^{\circ}\text{C}$,(d)2# 990 $^{\circ}\text{C}$ Fig. 3 Austenite grain size after carburizing treatment (4 h): (a) 1# 950 $^{\circ}\text{C}$, (b) 2# 950 $^{\circ}\text{C}$, (c) 1# 990 $^{\circ}\text{C}$, (d) 2# 990 $^{\circ}\text{C}$

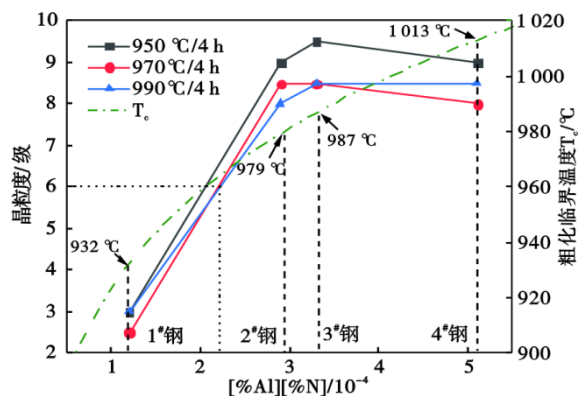


图 4 1#~4#钢奥氏体粗化临界温度及渗碳处理后晶粒度等级
Fig. 4 Critical temperature of austenite coarsening and grain size grade after carburizing treatment of 1#-4# steel sample

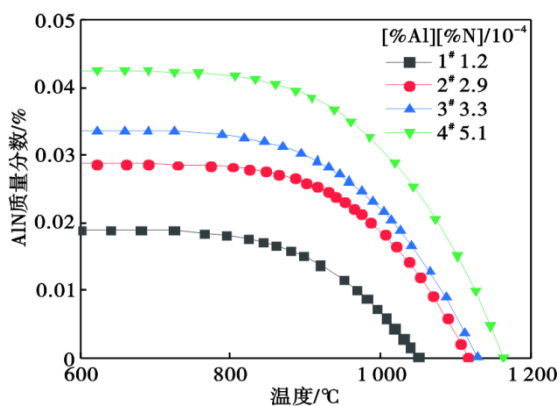


图 5 1#~4#钢 AlN 析出热力学相图
Fig. 5 AlN precipitation thermodynamic phase diagram of 1#-4# steel sample

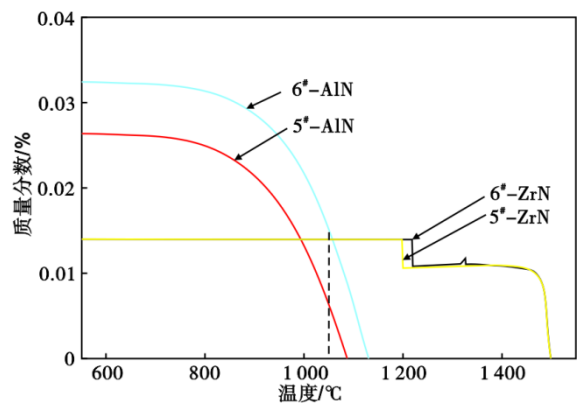


图 6 5#~6#钢 AlN 与 ZrN 析出热力学相图
Fig. 6 AlN & ZrN precipitation thermodynamic phase diagram of 5#-6# steel sample

钢熔炼凝固过程中 ZrN 析出,并在后续冷却过程不断熟化长大,而 Zr 原子扩散较为困难,因此,该区域的 N 元素含量较少,AlN 的浓度积降低,析出量不足甚至无法析出,此外,由于钢液中析出的 ZrN 通常尺

寸较大,无法有效的提供钉扎效果。因此,在 950 °C 模拟渗碳处理过程中,该区域已经出现异常粗大的奥氏体晶粒而形成混晶。

对 1 050 °C 模拟渗碳处理后,5#和 6#钢奥氏体晶粒尺寸进行统计分析,结果如图 8 所示。5#和 6#钢在相同热制度条件出现粗大的奥氏体晶粒,晶粒度小于 4 级,且随着时间延长,晶粒度级别降低。由于 6#钢 AlN 浓度积较高,其最终晶粒尺寸也小于 5#钢。图 9 中电镜的结果表明,基体中存在大尺寸 Zr(C, N),图 10 热力学计算显示初始析出 ZrN 中存在少量的 C 元素,在 1 121 °C 以下随着温度降低,C 元素比例逐渐升高,形成 Zr(C, N)析出相。鉴于 1 121 °C 大约对应钢中 AlN 的开始析出温度,那么在 1 050 °C 渗碳处理时 AlN 会大量回溶,体积分数大量减少,钉扎作用大幅减弱,可见 Zr 微合金化并没有发挥出应有的效果。

2.4 析出相钉扎与熟化机理

Gladman^[29]指出,在奥氏体晶粒长大过程中,当晶界抵达第二相粒子时,将受到粒子的钉扎,晶界迁移受阻,从而晶粒长大缓慢。阻止晶界迁移的钉扎力(F_p)与界面能(σ)、析出相质点的体积分数(f)及尺寸(r)有关,且满足关系式:

$$F_p = \frac{6f}{\pi r} \sigma \quad (4)$$

可见,钢中析出相的体积分数 f 越大、尺寸 r 越小,对应的晶界钉扎力 F_p 越强,才能保证渗碳处理时奥氏体晶粒均匀细小。根据析出相 Ostwald 熟化理论^[30],当析出相的体积分数不变的情况下,若析出相的尺寸增大,则总的界面面积将减小,由此导致系统界面能的减小。当温度足够高且保持时间足够长时,析出相可能严重粗化,减弱甚至失去高温下的钉扎作用。同时根据 Ludlow 等人^[31]研究结果:铸坯中 AlN 的析出尺寸小于 30 nm,与 V 等低温析出相大量复合析出时,析出尺寸变化不大;与 Ti 等高温析出相大量复合析出时,(Ti, Al)(C, N)析出尺寸可达到 300 nm。由此可见,高温复合析出会增加大尺寸析出物出现的几率。

模拟渗碳处理的 3#钢和 6#钢试样的 TEM 结果分别如图 11 和图 12 所示,能谱图中横坐标为能量 keV,纵坐标为强度计数 cts。3#钢中为细小 AlN 析出相;6#钢中主要为 (Al, Zr)(C, N)复合析出物,且 Zr 含量较低。在 TEM 下对每个样品的多个视场进行析出相尺寸统计,共计 10 个样品约 500 个样本,结果如图 13 所示。

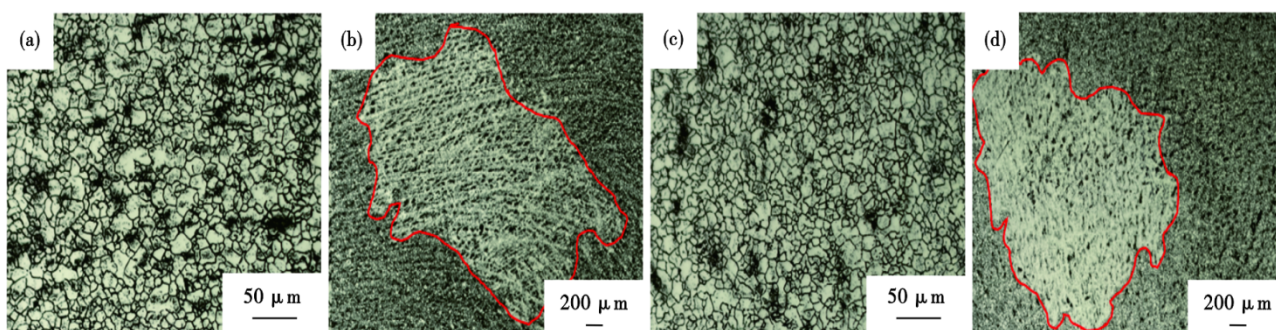


图 7 950 °C/4 h 模拟渗碳处理晶粒尺寸图:(a)5#细小晶粒,(b)5#异常粗大晶粒,(c)6#细小晶粒,(d)6#异常粗大晶粒

Fig. 7 Grains size diagram of simulated carburizing at 950 °C/4 h : (a)5# fine grain, (b)5# abnormally coarse grain, (c)6# fine grain, (d)6# abnormally coarse grain

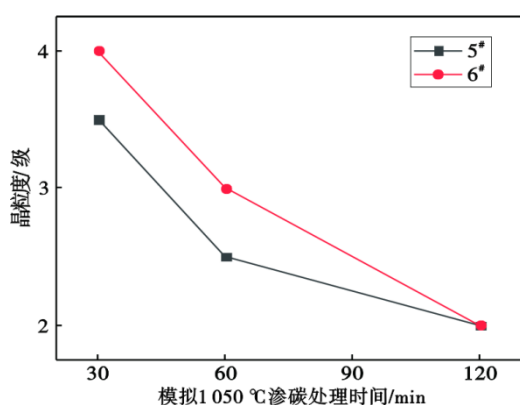


图 8 5#~6#钢渗碳时间对晶粒度影响

Fig. 8 The effect of carburizing time on grain size of 5#-6# steel sample

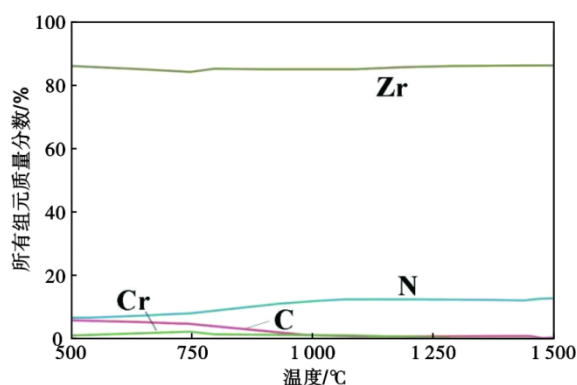


图 10 Zr(C,N)的成分组成与温度关系

Fig. 10 The relationship between composition of Zr(C,N) and temperature

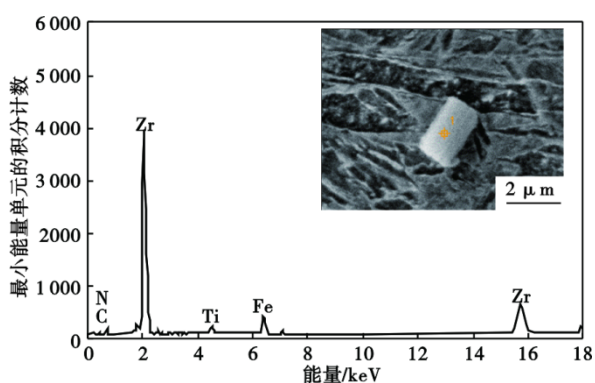


图 9 6#钢Zr(C,N)析出相形貌及成分

Fig. 9 The morphology and composition of Zr(C,N) precipitated phase in 6# steel sample

图 13 中 950 °C/4 h 模拟渗碳处理后,3#钢中 AlN 尺寸 65% 左右集中于 40 nm 以下,但也存在 100 ~ 200 nm 的 AlN 析出物。6#钢(Al,Zr)(C,N)复合析出相尺寸分布与 3#钢类似,但尺寸为 60 ~ 80 nm 的析出相占比增加,60 nm 以下析出相比比例低于 3#钢。根据 Thermo-Calc 计算可知,由于 6#钢凝固过程中

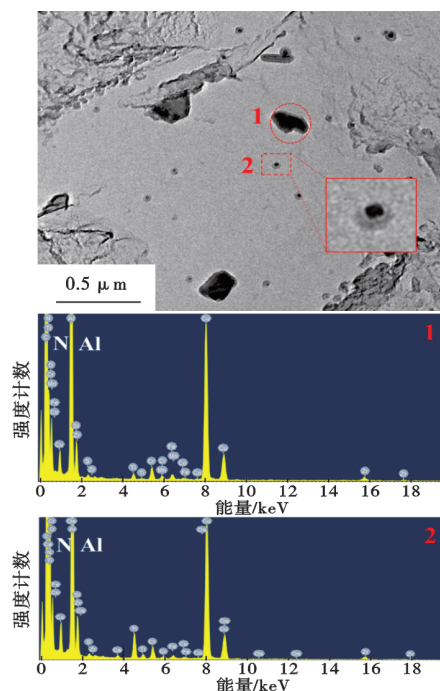


图 11 3#钢 950 °C/4 h 渗碳处理析出相形貌及组成

Fig. 11 Morphology and composition of precipitates of 3# steel sample after carburizing at 950 °C/4 h

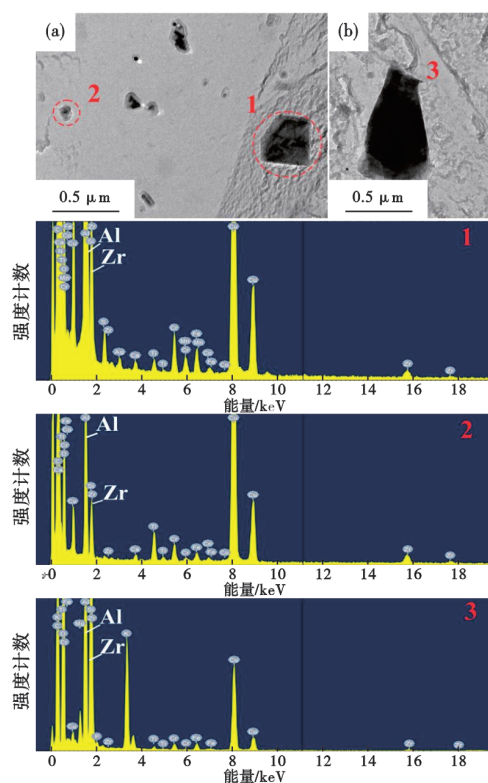


图 12 6#钢渗碳处理析出相形貌及组成:(a)950 °C/4 h (b) 1 050 °C/2 h

Fig. 12 Morphology and composition of precipitates of 6# steel sample after carburizing: (a)950 °C/4 h (b) 1 050 °C/2 h

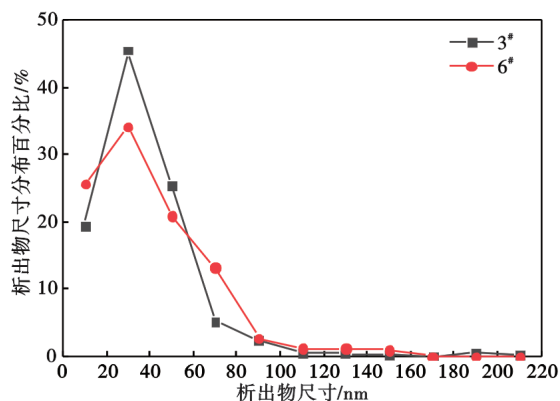


图 13 950 °C/4 h 渗碳处理后析出相尺寸分布图

Fig. 13 Size distribution diagram of precipitates after carburizing at 950 °C/4 h

ZrN 析出,实际 AlN 浓度积降低,析出相体积分数略小于 3#钢。TEM 结果显示 6#钢中实际为 (Al,Zr)(C,N) 复合析出,但两者的析出相尺寸较为接近,因此,产生的钉扎晶界效果较为一致,两者的细晶粒尺寸分别为 13.76 μm 和 15.2 μm;而 6#钢由于凝固析出的 (Al,Zr)(C,N) 在后续不断熟化长大,引起周围局部 AlN 的浓度积降低,析出量不足以钉扎晶界,最终

形成混晶。由于齿轮钢大多采用铝脱氧工艺,钢中 Al 含量较高,因此,在微合金化处理时除了需要对 N 元素含量进行精确控制外,还需要考虑微合金元素碳氮化物的析出对于 AlN 析出的影响。

而 1 050 °C/2 h 模拟渗碳处理时, (Al,Zr)(C,N) 会同时发生回溶和熟化长大,6#钢具有钉扎作用的细小析出相大量减少,最终导致晶粒尺寸增加,晶粒度等级下降。王俊彩等人^[11]在研究 Zr 对热变形后奥氏体晶粒的影响时,也同样发现 1 050 °C 下 0.091Zr 钢中的大尺寸析出相比比例高于 1 000 °C 和 1 000 ~ 1 050 °C 变温工艺。Baker 的研究同样表明^[12],对 Al 脱氧钢而言,加入微合金元素 Zr 后,晶粒粗化温度约为 1 050 °C。

综上所述,高温渗碳处理过程中,控制奥氏体晶粒度需要保证渗碳处理过程中 AlN 析出相稳定,避免或抑制回溶;由于 AlN 析出温度较低,析出尺寸较小,可在常规渗碳过程中有效钉扎晶界,然而在 1 000 °C 以上渗碳处理,AlN 存在回溶及熟化现象,钉扎晶界作用大幅减弱。本研究中 6#含 Zr 钢 950 °C 渗碳处理时局部出现混晶,在 1 050 °C 高温渗碳处理过程中 (Al,Zr)(C,N) 未能起到控制晶粒长大的效果。因此,在采用 Zr 微合金化处理控制晶粒尺寸时,需要对其高温析出行为加以控制。

3 结论

通过设计不同 AlN 浓度积 ([%Al][%N]) 以及 Zr 微合金化钢种,研究 AlN 以及 Zr 微合金化对 20Cr 系齿轮钢热塑性和渗碳处理过程中奥氏体晶粒长大行为的影响,以期对 20Cr 系齿轮钢合金设计、连铸表面质量和高温渗碳处理后晶粒度的控制提供理论与实验依据。

(1) Thermo-Calc 计算以及实验结果表明:随着 [%Al][%N] 提高,AlN 析出温度升高,析出量增加,奥氏体粗化临界温度 T_c 升高,渗碳处理时钉扎晶界效果增强,但其热塑性将大幅降低。为保证 950 ~ 990 °C 渗碳处理过程中奥氏体晶粒度保持 6.0 级以上,将钢中的 [%Al][%N] 控制在 $2.9 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-4}$ 较为合适,同时出于连铸坯表面质量的考虑,应尽量靠近下限进行控制。

(2) Zr 微合金化钢凝固时的高温析出 Zr(C,N),造成钢中实际 AlN 浓度积降低,奥氏体粗化临界温度 T_c 降低,并在后续熟化长大过程中,导致局部 AlN 浓度积进一步下降,析出量不足,渗碳热处理后出现混晶或晶粒整体粗大。

(3)通过TEM观察结果,AlN或(AI,Zr)(C,N)在1050℃渗碳处理时均会发生回溶以及Ostwald熟化,且(AI,Zr)(C,N)复合析出会导致析出相尺寸增

加,钉扎作用减弱。因此,Zr微合金化处理时,需要对N元素含量进行精确控制,同时考虑Zr(C,N)的高温析出对于AlN的影响。

参考文献

- [1] 刘华松,董延楠,郑宏光,等. Nb微合金化对齿轮钢高温渗碳奥氏体晶粒度的影响[J]. 钢铁研究学报, 2021, 33(8): 828-838.
- [2] Goldstein J I, Moren A E. Diffusion Modeling of the Carburization Process [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 1978, 9(11): 1515-1525.
- [3] 王毛球,时捷,惠卫军,等. V-Nb微合金化重载齿轮钢的组织力学性能[J]. 材料热处理学报, 2007(S1): 18-21.
- [4] Białobrzęska B, Konat Ł, Jasiński R. The influence of austenite grain size on the mechanical properties of low-alloy steel with boron [J]. Metals, 2017, 7(1): 26.
- [5] Ma L, Wang M Q, Shi J, et al. Influence of niobium microalloying on rotating bending fatigue properties of case carburized steels [J]. Materials Science and Engineering: A, 2008, 498(1-2): 258-265.
- [6] 魏民,邓伟,唐海燕,等. 高温渗碳齿轮钢铝氮含量对奥氏体尺寸的影响[J]. 钢铁, 2022, 57(22): 141-151.
- [7] Yan B, Liu Y, Wang Z, et al. The effect of precipitate evolution on austenite grain growth in RAFM steel [J]. Materials, 2017, 10(9): 1017.
- [8] Wang H R, Wang W. Coupled model for particle dissolution and coarsening in microalloyed steels [J]. Materials Science and Technology, 2007, 23(11): 1305-1308.
- [9] Maehara Y, Ohmori Y. The precipitation of AlN and NbC and the hot ductility of low carbon steels [J]. Materials Science and Engineering, 1984, 62(1): 109-119.
- [10] 紅林豊. 結晶粒の成長挙動に及ぼす析出物の影響[J]. 電気製鋼, 2000, 67(1): 26-33.
- [11] 王俊彩,曹建春,曾敏,等. Zr含量对高强韧Ti-Zr微合金化钢奥氏体组织的影响[J]. 钢铁, 2023, 58(1): 133-140.
- [12] He K, Baker T N. Effect of Zirconium additions on Austenite grain coarsening of C-Mn and microalloy steels [J]. Materials Science & Engineering A, 1998, 256(1-2): 111-119.
- [13] Maia A R B, Guinãncio C R, Germano R L, et al. Use of zirconium in microalloyed steels [C]//Advanced Materials Research. Trans Tech Publications Ltd, 2007, 15: 834-839.
- [14] 罗瀚宇,曹建春,曾敏,等. Zr对Ti微合金化低碳钢形变奥氏体再结晶和析出相的影响[J]. 材料研究学报, 2022, 36(2): 123-132.
- [15] 杨延辉,王毛球,陈敬超,等. 高温渗碳齿轮钢的研究进展[J]. 特殊钢, 2013, 34(1): 22-24.
- [16] Barrie, Mintz J, Arrowsmith. Hot-ductility behaviour of C-Mn-Nb-Al steels and its relationship to crack propagation during the straightening of continuously cast strand [J]. Metals technology, 1979, 6.
- [17] Mintz B. Importance of Ar3 temperature in controlling ductility and width of hot ductility trough in steels, and its relationship to transverse cracking [J]. Materials Science and Technology, 1996, 12(2): 132-138.
- [18] Maehara Y, Ohmori Y. The precipitation of AlN and NbC and the hot ductility of low carbon steels [J]. Materials Science and Engineering, 1984, 62(1): 109-119.
- [19] Mintz B, Yue S, Jonas J J. Hot ductility of steels and its relationship to the problem of transverse cracking during continuous casting [J]. International Materials Reviews, 1991, 36(1): 187-220.
- [20] Schwerdtfeger, Klaus, and Karl-Heinz Spitzer. Application of Reduction of Area-Temperature Diagrams to the Prediction of Surface Crack Formation in Continuous Casting of Steel [J]. ISIJ international, 2009, 49(4): 512-520.
- [21] 王明林,赵沛,成国光. 齿轮钢主要钢种高温力学性能研究[J]. 过程工程学报, 2009, 9(S1): 157-160.
- [22] Mintz B. Influence of nitrogen on hot ductility of steels and its relationship to problem of transverse cracking [J]. Ironmaking & steelmaking, 2000, 27(5): 343-347.
- [23] Darken L S, Smith R P, Filer E W. Solubility of Gaseous Nitrogen in Gamma Iron and the Effect of Alloying Constituents-Aluminum Nitride Precipitation [J]. JOM, 1951, 3(12): 1174-1179.
- [24] Zhang X, Matsuura K, Ohno M. Abnormal grain growth in austenite structure reversely transformed from ferrite/pearlite-banded structure [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2014, 45(10): 4623-4634.
- [25] 唐郑磊,王福明,于乔木,等. 热处理工艺对水电站用钢SXQ500/550DZ35奥氏体晶粒的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 104-108.
- [26] 赵海东,刘佳兴,张朝磊等. 矿用高强度链环钢23MnNiMoCr54奥氏体晶粒长大行为的研究[J]. 特殊钢, 2021, 42(2): 10-13.
- [27] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [28] 苏梁,弓硕,王福明. 预热处理工艺对SCr420H齿轮钢高温渗碳奥氏体晶粒长大行为的影响[J]. 特殊钢, 2023, 44(3): 74-83.
- [29] Gladman T. Second phase particle distribution and secondary recrystallization [J]. Scripta Metallurgica Et Materialia, 1992, 27(11): 1569-1573.
- [30] Ostwald W. Z. Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization [J]. Phys. Chem 1901 (37): 385.
- [31] Ludlow V, Bain K G, Riaz S, et al. Precipitation of nitrides and carbides during solidification and cooling in continuous casting [J]. Metallurgical Research & Technology, 2006, 103(1): 17-24.