

## 含 Nb 低碳钢相变温度 $A_{r3}$ 预测模型\*

邓天勇 许云波 袁向前 董毅 吴迪 刘相华 王国栋  
(东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室, 沈阳 110004)

**摘要** 根据热膨胀实验测定的 4 种不同 Nb 含量低碳钢在不同连续冷却条件下先共析铁素体相变温度 ( $A_{r3}$ ), 建立了一个新的铁素体形核和长大模型, 用来预测含 Nb 低碳钢的  $A_{r3}$ , 模型中考虑了 Nb 的溶质拖曳作用. 结果表明, 先共析铁素体相变形核长大的临界碳浓度随钢中 Nb 含量的增加而呈线性增大, 但对温度和冷却速率的变化不敏感; 在连续冷却过程中钢中 Nb 含量的增加会降低先共析铁素体形核温度, 但当 Nb 含量大于 0.023% 之后形核温度并不会继续降低; 固溶 Nb 会抑制铁素体相变的发生, NbC 的析出会促进铁素体形核; 本模型适合于 Nb 含量低于 0.04% 的低碳钢, 使用该模型预测的  $A_{r3}$  与实测值吻合.

**关键词** 含 Nb 低碳钢, 先共析铁素体相变温度, 临界碳浓度, 形核, 扩散

中图分类号 TG142.13

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)10-1091-05

## PREDICTION OF $A_{r3}$ FOR Nb-CONTAINING LOW CARBON STEELS

DENG Tianyong, XU Yunbo, YUAN Xiangqian, DONG Yi, WU Di, LIU Xianghua, WANG Guodong  
State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110004

Correspondent: DENG Tianyong, Tel: (024)83680570 or 13940510367, E-mail: Dengty999@yahoo.com.cn

Supported by National Natural Science Foundation of China (Nos.50334010 and 50504007)

Manuscript received 2007-02-06, in revised form 2007-05-28

**ABSTRACT** Proeutectoid ferrite transformation start temperatures ( $A_{r3}$ ) under variant continuous cooling rates were measured by dilatometer experiments. A new model, based on ferrite nucleation growth model and considering the solute drag-like effect of Nb, was used to predict  $A_{r3}$  of Nb-containing low carbon steels. It is shown that a limiting carbon concentration in the vicinity of the growing ferrite nuclei is invariable with the variations of temperature and cooling rate, while increases linearly with the Nb content increasing. During the continuous cooling process, the increases of Nb content results in decreasing of the nuclei temperature of proeutectoid ferrite when Nb content is not above 0.023%. Nb solutionized in austenite inhabits the proeutectoid ferrite transformation, and NbC accelerates ferrite nucleation. This model is suitable to predict  $A_{r3}$  of low carbon steels with Nb content lower than 0.04%, and the calculated  $A_{r3}$  is in good agreement with the measured value.

**KEY WORDS** Nb-containing low carbon steel, transformation start temperature of proeutectoid ferrite, limiting carbon concentration, nucleation, diffusion

Nb 在现代钢材工业中有非常重要的应用, 通过向钢中加入微量的 Nb 可以大大提高钢铁的力学性能. 当前定量计算 Nb 对低碳钢铁素体实际相变温度的模型较少; 对于奥氏体在连续冷却过程中的先共析铁素体实际相变温度  $A_{r3}$  的计算, 一般采用经验公式<sup>[1-3]</sup>对理想孕育期进行迭加的计算, 存在较大的误差. 近年来, Militzer 等<sup>[4,5]</sup>, Nakata 等<sup>[6]</sup>, Fazeli 等<sup>[7]</sup>将 Mn 的溶质拖曳作用引入先共析铁素体的形核和长大模型, 成功地描述了先

共析铁素体的形核和长大行为. 本文在此基础上, 通过热膨胀实验测定了 4 种不同 Nb 含量的低碳钢在不同冷却速率下的  $A_{r3}$ , 建立了一个考虑到 Nb 对低碳钢  $A_{r3}$  延缓作用的模型.

连续冷却中先共析铁素体形成可分为 3 个阶段: 铁素体形核、前期铁素体长大和后期铁素体长大<sup>[4-5]</sup>. 首先, 当温度低于先共析铁素体平衡转变温度  $A_{e3}$ , 铁素体开始在奥氏体角部优先形核, 直至形核饱和, 这个阶段称为铁素体形核阶段, 当铁素体占满优先形核位置时, 对应温度为  $T_N$ ; 然后, 随着温度继续下降, 优先位置的铁素体形核开始长大, 同时铁素体在其它位置继续形核 (如奥氏体边界处), 当长大的铁素体晶粒边界周围的碳浓度达到铁素

\* 国家自然科学基金资助项目 50334010 和 50504007

收到初稿日期: 2007-02-06, 收到修改稿日期: 2007-05-28

作者简介: 邓天勇, 1982 年生, 男, 博士生

体相变的临界碳浓度  $C^*$  时, 铁素体占满了所有形核位置, 铁素体形核被抑制, 铁素体形核结束, 这个过程也称为前期铁素体长大阶段, 对应的温度称为铁素体相变开始温度  $A_{r3}$ , 一般认为铁素体的体积分数达到 5% 时的温度是  $A_{r3}$ ; 最后, 进入后期铁素体晶粒长大阶段, 铁素体得到迅速长大. 本文通过热膨胀实验获得钢中 Nb 含量与  $C^*$  的关系, 建立先共析铁素体形成的前两个阶段模型.

## 1 模型中的理论处理

### 1.1 铁素体形核模型

经典的形核速率  $J$  可以表示为 [7]

$$J = \eta \frac{2D_C^\gamma V x}{a^4 (3kT)^{1/2}} \exp\left(-\frac{\xi}{\Delta G^2 kT}\right) \quad (1)$$

其中,  $D_C^\gamma$  为碳在奥氏体中的扩散系数,  $\text{cm}^2/\text{s}$ ;  $V$  为铁素体的原子体积,  $\text{m}^3/\text{mol}$ ;  $x$  为碳的摩尔分数;  $a$  为铁素体和奥氏体平均晶格常数;  $k$  为 Boltzmann 常数,  $\text{J/K}$ ;  $\Delta G$  为铁素体形核驱动力,  $\text{J/mol}$ ;  $\eta$  和  $\xi$  分别代表形核位置密度和界面能量的参数.

$$\eta = N(\gamma_c + \gamma_0 - \gamma_{gb})^{1/2} \quad (2)$$

$$\xi = 4\pi\gamma_e^2(\gamma_c + \gamma_0 - \gamma_{gb})^2 \quad (3)$$

其中,  $N$  为奥氏体边界有效的形核面积密度,  $\text{m}^{-2}$ ;  $\gamma_e$ 、 $\gamma_c$ 、 $\gamma_0$ 、 $\gamma_{gb}$  为冠状临界晶核模型中不同晶粒界面处的界面能,  $\text{J/m}^2$ .

式 (1) 中的  $J$  和优先形核位置的临界形核密度  $\rho_N$  可通过下式确定温度  $T_N$ :

$$\rho_N = \int_{T_N}^{A_{e3}} \frac{J(T)}{\varphi(T)} dT \quad (4)$$

当  $\rho_N$  满足下式时铁素体在优先位置的形核结束:

$$\rho_N = \frac{M}{\pi d_\gamma^2} \quad (5)$$

式中,  $M$  为奥氏体角部形核的铁素体数量, 它随着冷却速率和奥氏体晶粒尺寸的增大而增大, 可以通过实验观察;  $d_\gamma$  为奥氏体晶粒尺寸,  $\mu\text{m}$ ; 式 (4) 中  $\varphi(T)$  为冷却速率,  $^\circ\text{C}/\text{s}$ , 可以根据实验的冷却路径确定;  $A_{e3}$  为先共析铁素体相变平衡温度,  $^\circ\text{C}$ , 可以通过热力学软件 ThermoCalc 计算得出. 如果奥氏体晶粒尺寸较小, 而且冷却速率较小 ( $\varphi(T)=1^\circ\text{C}/\text{s}$ ) 时, 和铁素体实际相变温度可以认为一致 [5].

### 1.2 铁素体实际相变温度模型

奥氏体析出铁素体时, C 原子由奥氏体 / 铁素体界面向奥氏体扩散, 其扩散通量  $J_1$  为 [8]

$$J_1 = -D_C^\gamma \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{\gamma-\alpha} \quad (6)$$

其中,  $\frac{\partial C}{\partial x}$  为  $C^{\gamma/\alpha}$  (奥氏体 / 铁素体界面的奥氏体侧的碳摩尔浓度) 至  $C^\gamma$  (奥氏体中平均碳摩尔浓度) 之间的梯度, 可以取近似值  $-(C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)/L$ ,  $L$  为铁素体析出前扩散场的有效长度, 式 (6) 可以改写为

$$J_1 = D_C^\gamma (C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)/L \quad (7)$$

同时碳原子也由新析出铁素体向奥氏体 / 铁素体界面扩散, 使铁素体以界面迁移速度  $\frac{dx}{dt}$  而长大, 其扩散通量  $J_2$  表示为一维形式

$$\frac{\partial J_2}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (8)$$

式 (8) 也可以改写为

$$J_2 = (C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma}) \frac{dx}{dt} \quad (9)$$

由于界面扩散通量保持连续, 式 (7) 和 (9) 相等, 则

$$\frac{dx}{dt} = \frac{D_C^\gamma (C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)}{L(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})} \quad (10)$$

式中,  $C^{\alpha/\gamma}$  为奥氏体 / 铁素体边界铁素体侧的碳摩尔浓度;  $C^{\gamma/\alpha}$  和  $C^{\alpha/\gamma}$  通过热力学软件 ThermoCalc 计算得出, 可以近似认为随着温度呈线性变化 [9]. 当铁素体开始快速长大前, 刚形核的铁素体非常细小,  $L$  可以近似取铁素体晶核半径  $R_f$ , 且铁素体界面迁移速度  $\frac{dx}{dt}$  也可以表示为  $\frac{dR_f}{dt}$ , 式 (10) 可以表达为

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{D_C^\gamma (C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)}{R_f (C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})} \quad (11)$$

对于恒冷却速率的连续冷却相变, 对式 (11) 积分可得

$$R_f = \sqrt{\frac{2}{\varphi(T)} \int_T^{T_N} \frac{D_C^\gamma (C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)}{(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma})} dT} \quad (12)$$

形核位置饱和的条件为 [4,5]

$$R_f \geq \frac{(C^* - C^\gamma)}{(C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma}) \sqrt{2}} \quad (13)$$

其中,  $C^*$  为先共析铁素体形核长大时铁素体外部边界周围的临界碳浓度, 当奥氏体中的碳浓度高于临界碳浓度即意味着铁素体开始进入后期长大阶段. 结合式 (12) 和 (13) 可以得到临界碳浓度

$$C^* - C^0 = \frac{2(C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)}{\varphi(T)^{1/2} d_\gamma} \sqrt{\int_{A_{r3}}^{T_N} \frac{D_C^\gamma (C^{\gamma/\alpha} - C^\gamma)}{C^{\gamma/\alpha} - C^{\alpha/\gamma}} dT} \quad (14)$$

$C^*$  是一个与金属本身属性有关的一个常量，与溶质原子如 Mn、Nb 等的拖曳有很大关系<sup>[4,5]</sup>，与温度和冷却速率等外部条件几乎无关，可通过实验建立一个 Nb 含量与  $C^*$  的函数，来定量计算钢中 Nb 含量对  $C^*$  的影响。

### 2 实验方案与步骤

为了测得  $C^*$  与温度和 Nb 含量的关系，尽量减少其它因素的影响，在实验中采用了 4 个不同 Nb 含量低碳钢，化学成分如表 1 所示<sup>[10]</sup>。在表中可以看出其它影响元素如 Si、Mn 等含量几乎一致，可以忽略它们对碳原子拖曳作用上的差异。

将原料加工成热模拟实验用的直径 8 mm，高 12 mm 的圆柱形试样，试样经过加热保温后冷却至 900 °C 匀热，再经过 50% 的变形。然后分别以 1, 2, 5, 10, 15, 20 和 30 °C/s 的冷却速率冷却至常温 (图 1)。将试样沿轴向线切割，经过抛光后用 4% 的硝酸酒精溶液腐蚀，观察热热电偶附近的金相组织，同时参考热膨胀曲线确定铁素体相变开始温度。

通过在图 1 中的 A 和 B 处淬火，使用苦味酸腐蚀奥氏体晶界以及图像分析仪测得奥氏体晶粒尺寸。其中 A 处是变形后开始连续冷却时对应的位置；B 处是连续冷却时相变开始温度对应的位置，对应的时间可以通过冷却

表 1 实验钢种化学成分<sup>[10]</sup>

Table 1 Chemical compositions of the tested steels<sup>[10]</sup>

| Steel grade | (mass fraction, %) |      |      |       |       |       |
|-------------|--------------------|------|------|-------|-------|-------|
|             | C                  | Si   | Mn   | P     | S     | Nb    |
| No.1        | 0.11               | 0.15 | 1.15 | <0.01 | <0.01 | -     |
| No.2        | 0.12               | 0.17 | 1.16 | <0.01 | <0.01 | 0.01  |
| No.3        | 0.12               | 0.23 | 1.16 | <0.01 | <0.01 | 0.023 |
| No.4        | 0.11               | 0.17 | 1.23 | <0.01 | <0.01 | 0.038 |

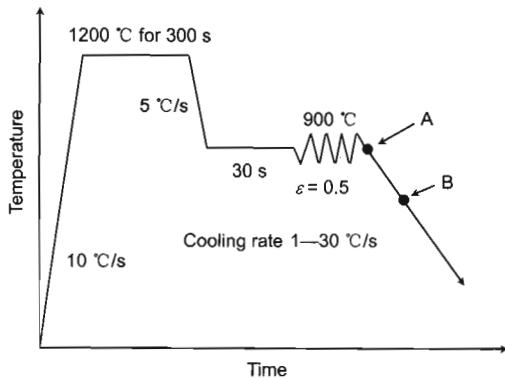


图 1 热膨胀实验用试样热处理规程<sup>[10]</sup>

Fig.1 Schematic of heating treatment of the samples used in dilation experiment (A-continuous cooling started, B-proeutectoid ferrite transformation started)<sup>[10]</sup>

速率与温度之间的关系计算出。奥氏体晶粒尺寸近似认为在 A 与 B 之间线性变化，测得的晶粒尺寸为 13—30 μm。

### 3 计算结果与讨论

#### 3.1 $C^*$ 与钢中 Nb 含量的关系

本文整个计算过程均通过 C++ 语言在 Visual C++ 编译环境下进行，积分中的温差  $dT$  设置为 0.01 °C。通过实验测得铁素体相变开始温度和奥氏体晶粒尺寸，以及通过 ThermoCalc 计算的 4 个钢样的  $A_{e3}$  分别为 833、832、834 和 833 °C，可以看出增加少量的 Nb 对钢的先共析铁素体相变平衡温度几乎没有影响，如图 2 所示。从图中还可以看到随着钢中 Nb 含量的增加， $T_N$  逐渐降低，但是当 Nb 含量大于 0.023% 后， $T_N$  不再降低，反而有所升高。

图 3 为根据 Dutta-Sellars 模型<sup>[11]</sup> 计算的 NbC 析出开始温度 ( $T_{0.05}$ ) 与  $A_{r3}$  的对比图，可以看出加入少量

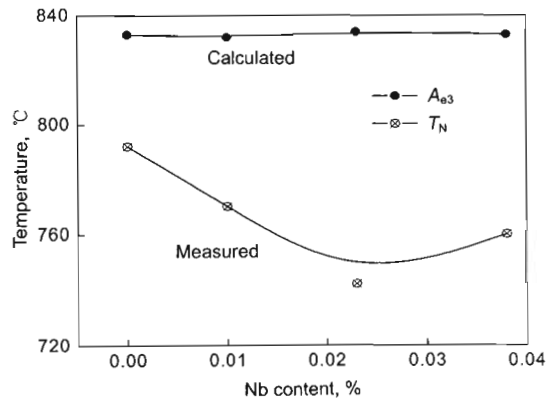


图 2  $A_{e3}$  和  $T_N$  与钢中 Nb 含量的关系

Fig.2 Variations of  $T_{A_{e3}}$  and  $T_N$  with Nb content in the steel

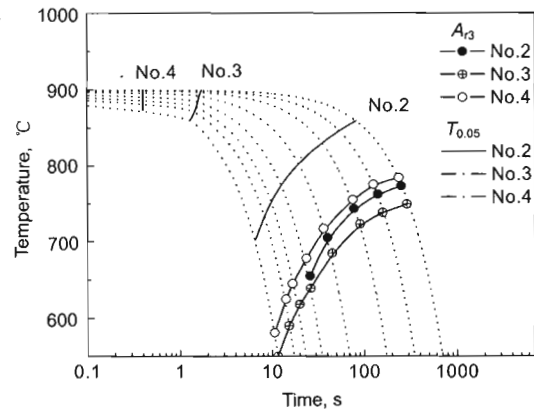


图 3 根据 Dutta-Sellars 模型计算的 NbC 析出开始温度 ( $T_{0.05}$ ) 与  $A_{r3}$  的对比

Fig.3 Comparison between measured  $A_{r3}$  and calculated NbC precipitation start temperature ( $T_{0.05}$ ) by Dutta-Sellars model

Nb 的钢在本实验的变形条件下, 钢中奥氏体中的固溶 Nb 会在相变之前趋向饱和, NbC 在先共析铁素体出现之前析出; 当含 Nb 量较高时, 甚至当温度在未降低到  $A_{e3}$  之前就开始析出. 虽然钢种 No.4 Nb 含量比钢种 No.2 高, 在高温下能固溶更多的 Nb, 降低碳在奥氏体内部的活度和活度梯度, 抑制碳在奥氏体内部和边界的扩散, 抑制铁素体的形核, 但是如图 3 和表 2 所示 (表 2 为根据 JMAK 法则<sup>[12]</sup> 计算出的 NbC 在  $T_{0.05}$  和  $A_{r3}$  区间内析出的分数), 钢种 No.2 的 NbC 析出的时间相对钢种 No.4 的析出时间非常短, 钢种 No.4 中的 NbC 拥有更充裕的析出时间, 在奥氏体边界析出更多的 NbC, 提供更良好的铁素体形核位置, 促进铁素体形核, 就可能出现实验观察到的  $T_N$  随着 Nb 含量的升高先降后升的现象.

由式 (14) 可以计算出  $C^*(C^*/C^\gamma)$ , 如图 4 和图 5 所示. 可以看出随着温度或者冷却速率的变化  $C^*/C^\gamma$  几乎不变, 但是温度较高时, 少量计算的  $C^*/C^\gamma$  与其平均值可能有较大偏差; 如图 6 所示, 随着钢中 Nb 含量的增加  $C^*/C^\gamma$  呈线性增大. 相同温度下, 钢中 Nb 含量的增加会提高奥氏体中固溶 Nb 的含量, 固溶的 Nb 原子对碳原子存在溶质拖曳作用, 延缓相变过程中 C 原子在奥氏体和铁素体中的再分配, 奥氏体边界需要更大的 C 浓度梯度, 即需要更高的  $C^*/C^\gamma$ , 才能使奥氏体转变为先共

析铁素体, 因此, 固溶 Nb 含量的升高抑制了铁素体相变的发生. 在奥氏体转变为先共析铁素体相变过程中, C 原子在奥氏体和铁素体中的再分配决定了先共析铁素体相变的发生. 如图 6 所示, 钢中不同 Nb 含量与  $C^*$  的关系为

$$C^* = (1.652 + 11.14[Nb\%])C^\gamma \quad (15)$$

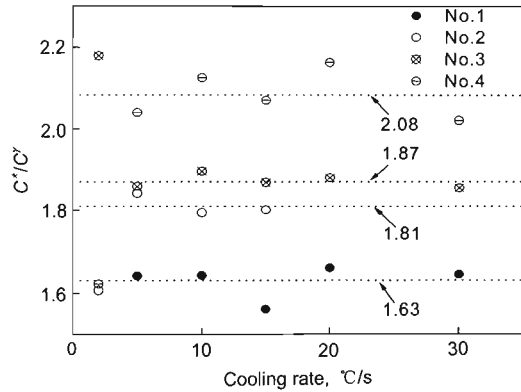


图 5  $C^*/C^\gamma$  与冷却速率的关系图  
Fig.5 Relationships of  $C^*/C^\gamma$  and cooling rate

表 2 NbC 在  $T_{0.05}$  和  $A_{r3}$  区间内析出的分数  
Table 2 Precipitated fraction of NbC between  $T_{0.05}$  and  $A_{r3}$

| Cooling rate, °C /s | No.2  | No.3  | No.4  |
|---------------------|-------|-------|-------|
| 0.5                 | 0.142 | 1     | 1     |
| 1                   | 0.126 | 0.994 | 1     |
| 2                   | 0.109 | 0.942 | 1     |
| 5                   | 0.010 | 0.778 | 0.990 |

### 3.2 通过建立的模型预测 $A_{r3}$

通过上面的铁素体形核与长大理论模型以及钢中 Nb 含量与  $C^*$  的关系, 可以计算出不同 Nb 含量的钢在不同冷却速率条件下铁素体实际相变温度. 图 7 分别为实验钢种实测的  $A_{r3}$  与计算值比较结果. 可以看出, 小冷却速率 ( $\leq 5$  °C /s) 的条件下, 随着冷却速率的增大, 铁素体相变开始温度急剧降低, 当冷却速率大于 5 °C /s 时, 增大的冷却速率与降低的铁素体相变开始近似成正比. 通过模型计算的铁素体实际相变温度与实测的铁素体实际相变温度基本吻合. 本模型可以比较精确地计算连续冷却过程中先共析铁素体的相变温度.

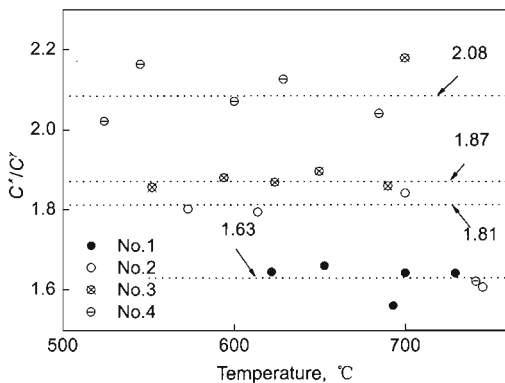


图 4 计算的  $C^*/C^\gamma$  随温度变化值

Fig.4 Calculated relationships of  $C^*/C^\gamma$  vs temperature for the four steels

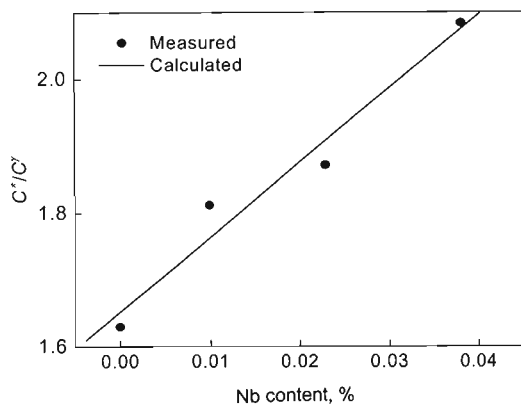


图 6  $C^*/C^\gamma$  与 Nb 含量的关系图  
Fig.6 Relationship of  $C^*/C^\gamma$  and Nb-content

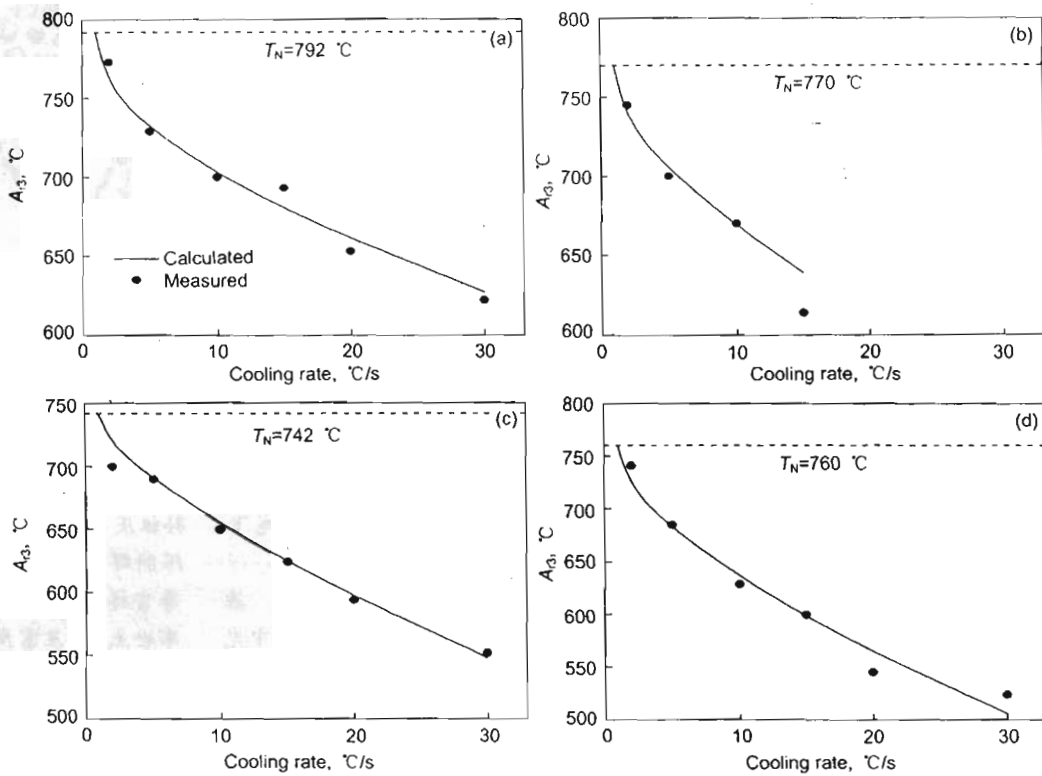


图 7 计算与实测的铁素体实际相变温度对比图

Fig.7 Comparisons of the calculated and experimental transformation start temperatures for the steels No.1 (a), No.2 (b), No.3 (c) and No.4 (d)

4 结论

- (1)  $C^*/C^\gamma$  与温度和冷却速率无明显关联，但随钢中 Nb 含量的增加而呈线性增大。
- (2) Nb 对铁素体相变平衡温度几乎没有影响。当 Nb 含量较低时，先共析铁素体形核温度随着 Nb 含量的增加而降低；Nb 含量大于 0.023% 后，形核温度并不会随着 Nb 含量的增加而降低。
- (3) 固溶在奥氏体中的 Nb 会抑制铁素体实际相变的发生，析出的 NbC 会促进铁素体的形核。
- (4) 本模型适合于 Nb 含量低于 0.04% 的低碳钢，通过模型计算的铁素体实际相变温度与实测的铁素体实际相变温度吻合。

参考文献

[1] Cahn J W. *Acta Metall*, 1956; 4: 572

[2] Lusk M, Jou H J. *Metall Mater Trans*, 1997; 28A: 287  
 [3] Kamat R G, Hawbolt E B, Brown L C, Brimacombe J K. *Metall Trans*, 1992; 23A: 2469  
 [4] Militzer M, Hawbolt E B, Meadowcroft T R. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 1247  
 [5] Militzer M, Pandi R, Hawbolt E B. *Metall Mater Trans*, 1996; 27A: 1547  
 [6] Nakata N, Militzer M. *ISIJ Int*, 2005; 45: 82  
 [7] Fazeli F, Militzer M. *Metall Mater Trans*, 2005; 36A: 1395  
 [8] Xu Z Y. *Transformation Theory*. Beijing: Science Press, 1988: 319  
 (徐祖耀. 相变原理. 北京: 科学出版社, 1988: 319)  
 [9] Hawbolt E B, Chau B, Brimacombe J K. *Metall Trans*, 1985; 16A: 565  
 [10] Yuan X Q, Liu Z Y, Jiao S H. *ISIJ Int*, 2006; 46: 579  
 [11] Siciliano F, Jonas J J. *Metall Mater Trans*, 2000; 31A: 511  
 [12] Karjalainen L P, Maccagno T M, Jonas J J. *ISIJ Int*, 1995; 35: 1523