

Nb-V-Ti 和 V-Ti 微合金钢中碳氮化物的回溶行为 *

张鹏程¹⁾ 武会宾¹⁾ 唐 荻¹⁾ 黄国建²⁾ 王路兵⁴⁾

1) 北京科技大学高效轧制国家工程研究中心, 北京 100083

2) 鞍钢集团技术中心, 鞍山 114001

摘 要 采用 TEM 和 EDX 技术, 研究了低碳微合金钢中 Nb, V, Ti 的碳氮化物在不同温度保温后的回溶行为. 结果表明, Nb-V-Ti 微合金钢中存在尺寸明显不同的两类析出, 较大的析出颗粒平均尺寸在 80 nm 以上, 其心部为 (Nb, V, Ti) (C, N), 而边部为 (Nb, Ti) (C, N), 较小的析出颗粒平均尺寸在 20 nm 以下, 其类型为 (Nb, Ti) (C, N). 两类析出物中 Nb/Ti 原子比均随回溶温度的升高而减小. V-Ti 微合金钢中, Ti 的存在对 V 的回溶具有拖曳作用, 提高了 V 的碳氮化物的热稳定性. Nb-V-Ti 微合金钢中, 由于 Nb, V, Ti 之间综合作用, 使得析出相中 V 具有更高的热稳定性.

关键词 微合金钢, 碳氮化物, 回溶, 热稳定性

中图法分类号 TG113.25

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2007)07-0753-06

DISSOLVING BEHAVIORS OF CARBONITRIDES IN Nb-V-Ti AND V-Ti MICROALLOYING STEELS

ZHANG Pengcheng¹⁾, WU Huibin¹⁾, TANG Di¹⁾, HUANG Guojian²⁾, WANG Lubing¹⁾

1) National Engineering Research Center for Advanced Rolling Technology, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

2) Angang Technology Center, Anshan 114001

Correspondent: ZHANG Pengcheng, Tel: (010)62332598-6319, E-mail: zhpch2008@163.com

Manuscript received 2006-10-23, in revised form 2007-02-08

ABSTRACT The dissolving behavior of Nb, V and Ti carbonitrides precipitated in low carbon microalloying steel during isothermal holding at different temperatures were studied by TEM and EDX. The precipitates can be obviously classified into two kinds by their size. The average dimension of the bigger precipitates is over 80 nm, and that of the smaller precipitates is below 20 nm. EDX showed that the bigger precipitates are composed of (Nb, V, Ti) (C, N) in core and (Nb, Ti) (C, N) near edge. With holding temperature increasing, the atomic ratios of Nb/Ti in the two kinds of precipitates decreased. With Ti added to V-containing steel, V will delay dissolving which makes the precipitates exhibit good thermostability in V-Ti microalloyed steel. In Nb-V-Ti microalloyed steel, the strong interaction between Nb, V and Ti further enhances thermostability of V in the precipitates.

KEY WORDS microalloyed steel, carbonitride, dissolving, thermostability

Nb, V 和 Ti 作为微合金元素通常被加入钢中, 并与控轧控冷工艺相结合, 通过细化晶粒和第二相弥散析出而实现钢的强韧化^[1], 广泛应用于管线钢等高强度低合金钢中^[2,3]. 研究表明^[4,5], 钢在凝固过程中形成的 TiN 第二相粒子, 具有强烈阻碍奥氏体晶界迁移的作用, 从而细化奥氏体晶粒. NbC 一般在奥氏体形变后析出, 即应变诱导析出, 由于它对位错的强烈钉扎作用, 使变形奥氏体的回复趋缓, 再结晶被推迟, 再结晶的截止温度提高^[6,7], 给非再结晶区轧制以充分的空间. V(C, N) 通

常在 $\gamma-\alpha$ 转变后在铁素体内随机析出, 或者平行于 γ/α 界面析出^[8]. 一般认为, 钢在加热完全奥氏体化后, Nb, V 等析出物很快回溶, 而 TiN 第二相粒子仍然具有很高的热稳定性. 但是当微合金钢中同时含有 Nb, V, Ti 这三种元素时, 它们之间的相互作用及其对析出物的类型和热稳定性的影响, 特别是发生在合金凝固或奥氏体化阶段的情况, 研究相对较少. 由于微合金元素的回溶是其析出的前提, 阐明微合金元素的回溶行为更有利于控制其后续的析出. 基于此, 本文利用 Nb-V-Ti 和 V-Ti 微合金钢中的碳氮化物回溶行为来阐明这一问题.

1 实验方法

两种成分的实验钢分别在 5 kg 真空感应炉内熔炼,

* 收到初稿日期: 2006-10-23, 收到修改稿日期: 2007-02-08

作者简介: 张鹏程, 男, 1978 年生, 博士生

真空浇注。其化学成分如表 1 所示。铸锭在 1200 °C 加热后锻造成直径为 14 mm 的圆棒, 然后车制成直径 12 mm、长 12 mm 圆柱样品, 抽真空后用石英管密封, Nb-V-Ti 钢在 950, 1100, 1200 和 1300 °C 保温 1 h 后水淬, V-Ti 钢在 950 °C 保温 1 h, 1100 °C 分别保温 0.5 h 和 1 h 后水淬。试样经抛光侵蚀后, 表面喷碳, 用 5% 硝酸 + 酒精萃取碳膜, 再用 150 目铜网捞取并自然凉干, 在 JEOL2010 高分辨电镜上进行观察和能谱分析。

表 1 实验钢的化学成分

Table 1 Chemical compositions of the tested steels

Steel	(mass fraction, %)							
	C	Si	Mn	P	S	V	Ti	Nb
V-Ti	0.07	0.28	1.54	0.0075	0.0081	0.09	0.021	-
Nb-V-Ti	0.07	0.29	1.56	0.0068	0.0088	0.10	0.02	0.08

2 实验结果与分析

2.1 原始样品中的析出物特征

在 Nb-V-Ti 微合金钢的原始样品中, 透射电镜观察发现许多近似球形和方块形的析出颗粒, 从析出物的大小来看, 可明显分成两类。如图 1 所示, 第一种类型析出物的尺寸大于 80 nm, 并且半数以上超过了 100 nm(图 1 中箭头 1 所指); 第二种类型尺寸在 20 nm 以下, 而且很

多析出物质尺寸小于 10 nm(图 1 中箭头 2 所指)。图 2 给出了第一类析出物的典型形貌及衍射和 EDX 分析, 衍射图(图 2b)可用 fcc 相指标化, 点阵常数 $a=0.4436$ nm, 介于 VN 和 NbC 之间 (VN, $a=0.413$ nm; TiN, $a=0.423$ nm; TiC, $a=0.432$ nm; NbC, $a=0.4458$ nm)。从 EDX 分析可见, 析出物心部含有 Nb, V, Ti 三种元素(其中 Cu 峰是萃取复型用的铜网产生的), EDX 给出三者的原子比 Nb : Ti : V \approx 53 : 41 : 6(图 2c), 应为 (Nb, V, Ti)(C, N) 析出; 而边部只含有 Nb, Ti 两种元素, Nb 和 Ti 这两种元素的原子比 R(Nb :

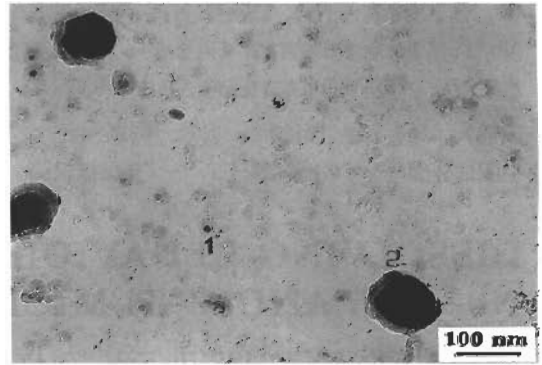


图 1 Nb-V-Ti 微合金钢原始试样中析出物透射电镜形貌
Fig.1 TEM image of the two kinds of precipitates in original specimen of Nb-V-Ti microalloyed steel

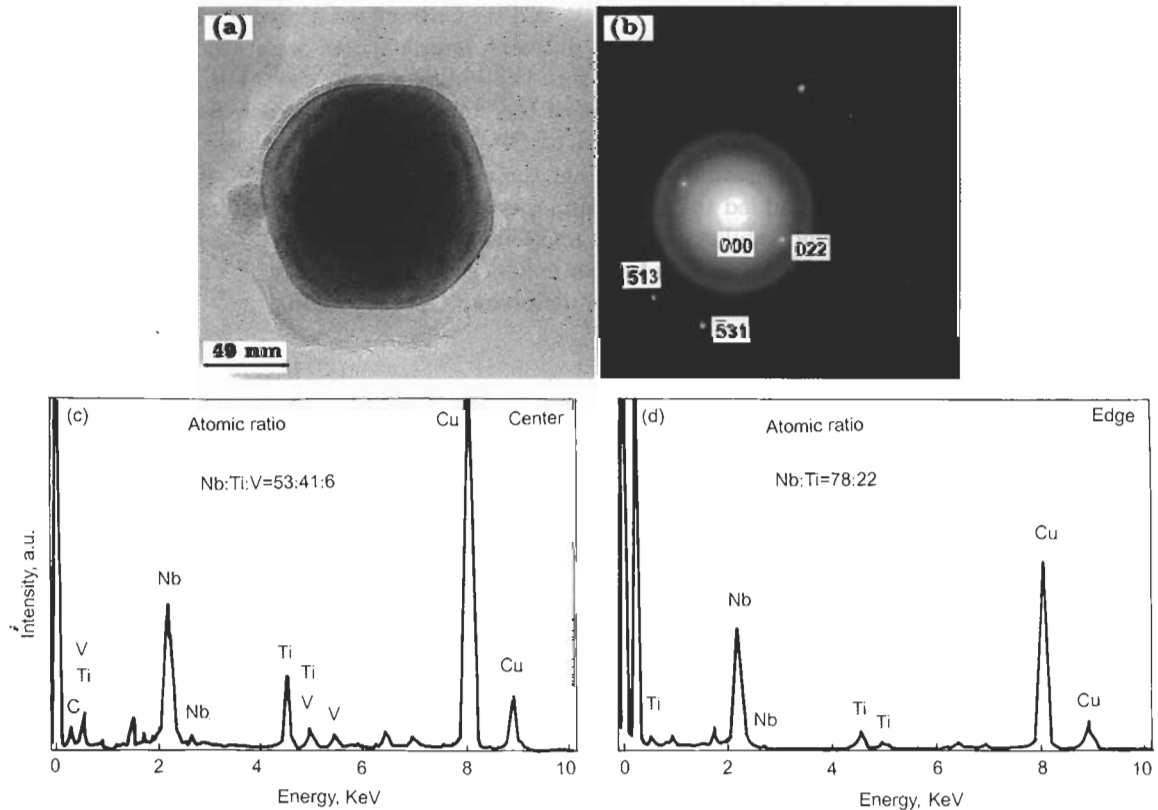


图 2 Nb-V-Ti 微合金钢原始试样中的第一类析出物形貌及 EDX 分析结果
Fig.2 TEM image(a), corresponding EDP (b) and EDX spectra (c, d) of the first kind of precipitate in Nb-V-Ti steel

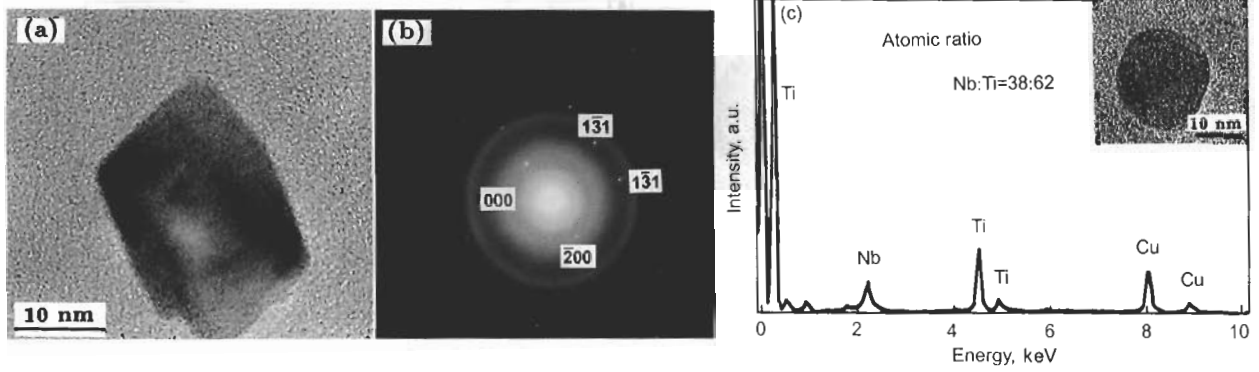


图 3 Nb-V-Ti 微合金钢原始试样中的第二类析出物形貌、衍射图及 EDX 分析

Fig.3 TEM image (a), corresponding EDP (b) and EDX spectrum (c) of the second kind of precipitate in the Nb-V-Ti steel

Ti) ≈ 78 : 22(图 2d), 应为 (Nb, Ti)(C, N) 析出.

图 3 给出了第二类析出物形貌、衍射图及 EDX 分析结果. 衍射图亦可按 fcc 相指标化, 点阵常数 $a=0.443$ nm. EDX 分析结果表明, 第二类析出的 Nb/Ti 原子比 $R(\text{Nb} : \text{Ti}) \approx 38 : 62$ (低于第一类原子比), 可记为 (Nb, Ti)(C, N).

这两类析出物尺寸上的明显差别及其对应的成分差别意味着它们的形成过程是不同的. 已有工作表明 [9-11]: 第一种析出物是合金在凝固过程中形成的, 而第二种产生于锻造的应变诱导析出过程.

在 V-Ti 微合金钢锻造后的原始样品中, 同样存在两类不同大小的析出: 根据半定量统计结果, 大部分第一类类型析出物的尺寸大于 80 nm(见图 4); 第二类类型析出物尺寸均小于 20 nm(见图 5). EDX 和 EDP 分析结果表明: 两类析出均为 V, Ti 的碳氮化物, 其结构类型为面心立方, 点阵常数 $a=0.430$ nm, 介于 VN 和 TiC 之间, 应该为 (V, Ti)(C, N).

2.2 析出物在不同温度保温后的回溶行为

图 6 给出不同温度回溶前后 Nb-V-Ti 微合金钢中的第一类析出物颗粒及其边部 EDX 分析结果. 根据半定量统计结果同时结合图 6a-c 可见, 950, 1200, 1300 °C 保温 1 h 后, 第一类析出颗粒尺寸逐渐减小, 且部分析出颗粒的边缘更为圆滑. 同时, 第一类析出颗粒边部 Nb/Ti 原子比随回溶温度的提高而降低, 从回溶前的 78 : 22(图 2d) 降为 1300 °C 回溶后的 30 : 70(图 6c).

随着回溶温度升高, 根据半定量统计结果并结合电镜观察发现, Ni-V-Ti 合金钢中第二类析出颗粒的平均尺寸逐渐变小, 并且数量也越来越少(见图 7). Nb/Ti 原子比随回溶温度的提高也逐渐降低, 回溶前 Nb/Ti 原子比约为 38 : 62(见图 3c), 1300 °C 保温 1 h 后, Nb/Ti 原子比降低到 15 : 85(图 7d 中析出能谱得出). 说明第二类含 Nb, Ti 应变诱导析出物热稳定性相对较差, 容易回溶.

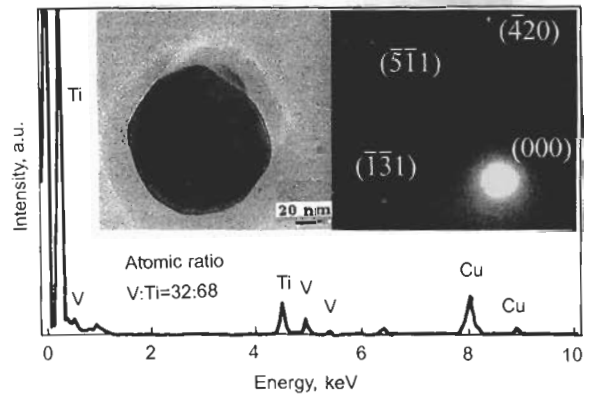


图 4 V-Ti 微合金钢原始试样中的第一类析出物形貌、衍射图及 EDX 分析

Fig.4 TEM image, corresponding EDP and EDX spectrum of the first kind of precipitate in original specimen of V-Ti microalloyed steel

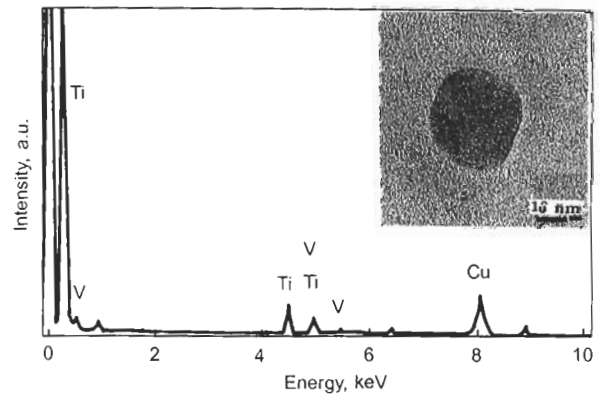


图 5 V-Ti 微合金钢原始试样中的第二类析出物形貌及 EDX 分析

Fig.5 TEM image and EDX spectrum of the second kind of precipitate in original specimen of V-Ti steel

当 V-Ti 微合金钢分别在 950 °C 保温 1 h(见图 8a)、1100 °C 保温 0.5 h(见图 8b) 和 1100 °C 保温 1 h(见图 8c) 后, 同时结合半定量统计结果, 两类析出尺寸均逐渐减小, 在 1100 °C 保温 1 h 后第二类析出颗粒已经基本消

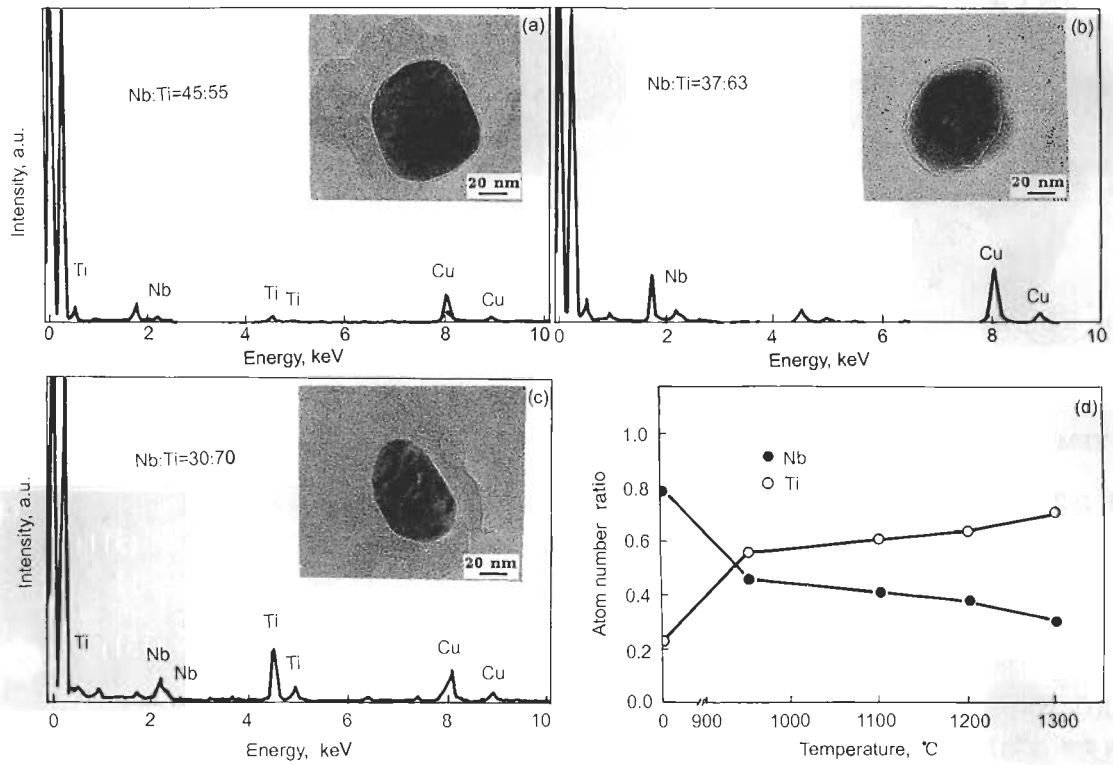


图 6 回溶后 Nb-V-Ti 微合金钢试样中的第一类析出形貌及其边部 EDX 分析结果和回溶前后析出物颗粒边部 Nb/Ti 原子比

Fig.6 TEM images and EDX spectra of the first kind of precipitates in Nb-V-Ti microalloyed steels after 1 h dissolving at 950 °C (a), 1200 °C (b), 1300 °C (c), and atomic number ratio of Nb and Ti on the edge of (V, Ti) (C, N) particle (d)

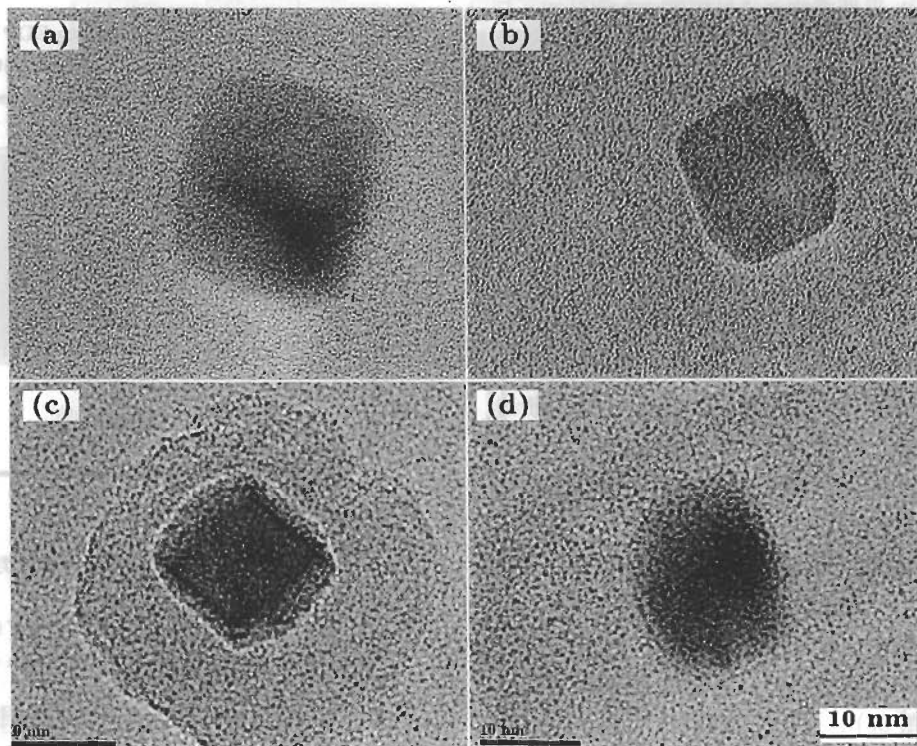


图 7 回溶后 Nb-V-Ti 微合金钢试样中的第二类析出物形貌

Fig.7 TEM images of the second kind of precipitates in Nb-V-Ti microalloyed steel after 1 h dissolving at 950 °C (a), 1100 °C (b), 1200 °C (c) and 1300 °C (d)

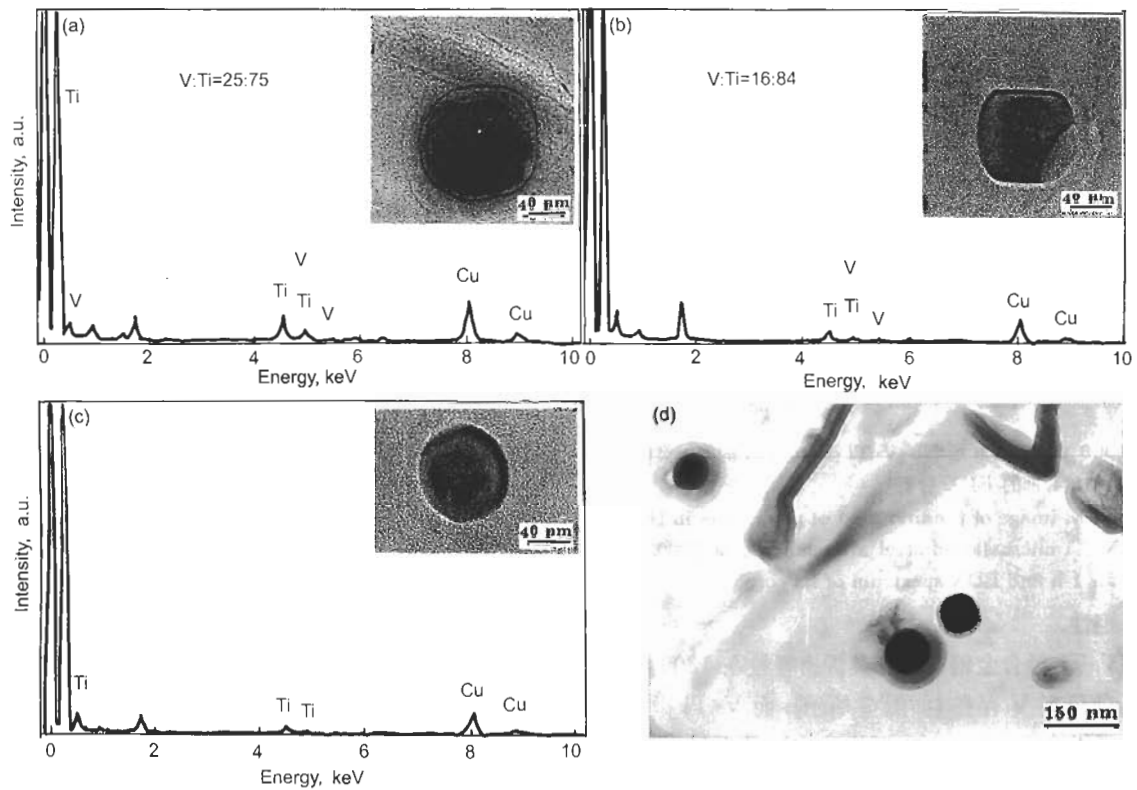


图 8 V-Ti 微合金钢回溶后试样中的析出物颗粒形貌及 EDX 分析

Fig.8 TEM images and EDX spectra of the first kind of precipitate in V-Ti microalloyed steel after dissolving at 950 °C / 1 h (a), 1100 °C / 0.5 h (b), 1100 °C / 1 h (c) and TEM image of the specimen dissolved at 1100 °C / 1 h, showing the second kind of precipitate disappeared (d)

失(见图 8d), 说明其已经完全回溶. 第一类析出的 V/Ti 原子比随回溶温度升高呈逐渐降低趋势, 回溶前 V/Ti 原子比约为 32 : 68(见图 4); 1100 °C 保温 0.5 h 后, V/Ti 原子比降低到约为 16 : 84; 但 1100 °C 保温 1 h 后, 未能发现 V 的存在(见图 8c).

根据文献 [12] 的研究结果, V 的碳氮化物在 900 °C 时就能全部回溶, 而在本实验的 V-Ti 微合金钢中, 在 950 °C 保温 1 h 和 1100 °C 保温 0.5 h 的能谱检测显示(见图 8a, b), 仍发现有 V 存在, 这说明 Ti 的存在对 V 的回溶有拖曳作用. 在 1100 °C 回溶 1 h 后, 如图 8c 的 EDX 分析, 析出颗粒中未发现 V 的存在, V 已经全部回溶.

3 讨论

已有研究表明 [13], TiN 颗粒是合金在凝固过程中形成的, 随后的 NbC 沉淀将以 TiN 颗粒为核心形成. 另有研究表明 [14], 析出颗粒为 (Nb, Ti)(C, N) 单相, 而不是 NbC 包裹 TiN 的复相结构, 而且由于 Ti 的存在会导致 Nb 的回溶速度大大减慢. 从本研究结果来看, 图 2 中的衍射谱表明, 析出颗粒应该在凝固过程中形成的 (Nb, V, Ti)(C, N) 单相, 但由于 V 的溶解温度较低, 在后续的锻造前加热过程中析出物的边部会有一部分 V 回

溶; 而心部由于距基体距离较远, 再加上 Ti, Nb 等微合金元素对 V 的作用, 使得部分 V 不能回溶. 从而导致该析出心部到边部形成 V 含量的浓度梯度, 因此可能导致该微合金钢原始态试样中的第一类析出物其心部含有 Nb, V, Ti 三种元素, 而边部只有 Ti, Nb 两种元素.

随着回溶温度升高, 两类析出颗粒 Nb/Ti 原子比均随之减小, 说明 Nb 的热稳定性相对 Ti 较差, 回溶较快. 第一类析出颗粒在 950, 1100, 1200 和 1300 °C 保温 1 h 后, 颗粒尺寸减小幅度不大, 说明该类析出颗粒热稳定性很高; 而第二类析出颗粒在同样条件下保温时, 数量分布明显减少, 说明这种应变诱导析出颗粒的热稳定较差, 相对容易回溶.

对于 V-Ti 微合金钢, 原始态试样中也存在两种析出颗粒, 均为 (V, Ti)(C, N) 析出颗粒(见图 4, 5), 对于较大的析出颗粒, V 在 950 °C 保温 1 h 以及 1100 °C 保温 0.5 h 也未完全回溶. 文献 [15] 的研究结果表明, 在只含 Nb 的微合金钢中, Nb(C, N) 析出颗粒在 1300 °C 保温 4 h 就回溶完毕; 而在含有 Nb-Ti 微合金钢中, 1300 °C 保温 48 h 仍有 Nb 的析出颗粒, 说明 Nb, Ti 之间存在很强的相互作用阻碍了 Nb 的回溶. 同理可以推出, V 与 Ti 间也存在很强的相互作用, 它们之间形成的复杂化合物比纯粹的 V 与 N, C 原子形成的单相化合物具有更

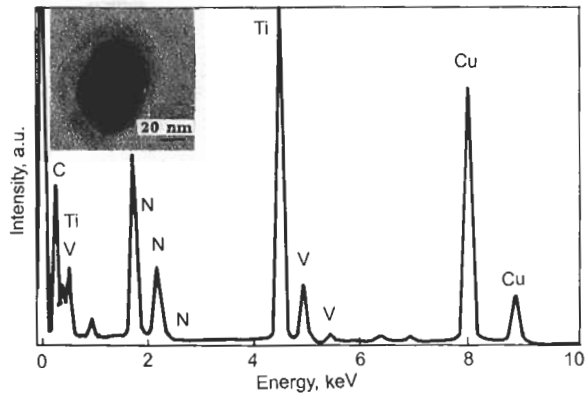


图 9 1300 °C 保温 1 h 后 Nb-V-Ti 微合金钢中的第一类析出颗粒心部的 EDX 分析

Fig.9 TEM image of the first kind of precipitate in Nb-V-Ti microalloyed steel after holding at 1300 °C for 1 h and EDX spectrum of its core

高的热稳定性。

Nb-V-Ti 微合金钢中第一类析出颗粒在 1300 °C 保温 1 h 心部仍有 V 存在 (如图 9 所示); 而 V-Ti 微合金钢中第一类析出颗粒在 1100 °C 保温 1 h 就不再有 V 存在。图 8d 表明, Nb, V, Ti 之间综合作用比 V, Ti 之间的相互作用更为强烈, Nb-V-Ti 微合金钢中析出相中的 V 具有更高的热稳定性。

4 结论

(1) 在回溶之前, Nb-V-Ti 微合金钢基体中存在两类析出相: 一类为凝固过程中形成的比较粗大的析出相, 尺寸在 80 nm 以上; 另一类为应变诱导下的析出相, 尺寸比较细小, 在 20 nm 以下。

(2) Nb-V-Ti 微合金钢中第一类析出物心部与边部构成不同, 其心部是 (Nb, V, Ti) (C, N), 边部为 (Nb,

Ti) (C, N); 第二类析出相为 (Nb, Ti) (C, N)。两类析出的 Nb/Ti 原子比均随回溶温度的升高而减小。

(3) V-Ti 微合金钢中, Ti 的存在对 V 的回溶有拖曳作用, 提高了 V 的碳氮化物的热稳定性; Nb-V-Ti 微合金钢中, 由于 Nb, V, Ti 之间综合作用, 使得析出相中的 V 具有更高的热稳定性。

参考文献

- [1] Charleux M, Poole W J, Militizer M, Deschamps A. *Metall Mater Trans*, 2001; 32A: 1635
- [2] Sun J, Boyd J D. *Int J Pressure Vessels Piping*, 2000; 77: 369
- [3] Kim T U, Kim J E, Oh S I, Kim Y G. *J Korean Inst Met*, 1986; 24: 1279
- [4] Liu S, Liao F C. *Mater Sci Eng*, 1998; A224: 273
- [5] He K J, Baker T N. *Mater Sci Eng*, 1993; A169: 53
- [6] Yu Q, Wang Z, Liu X, Wang G. *Mater Sci Eng*, 2004; A379: 384
- [7] Morrison W B. *HSLA Steels 2000*, Xi'an, 2000: 11
- [8] Xu M, Sun X J, Liu Q Y, Dong H, Yong Q L, Huang J L. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2005; 26(2): 25
(徐曼, 孙新军, 刘清友, 董瀚, 雍岐龙, 黄金亮. 钢铁钒钛, 2005; 26(2): 25)
- [9] Craven A J, He K, Garvie L A J, Baker T N. *Acta Mater*, 2000; 48: 3857
- [10] Craven A J, He K, Garvie L A, Baker T N. *Acta Mater*, 2000; 48: 3869
- [11] Park J S, Ajmal M, Priestner R. *ISIJ Int*, 2000; 40: 380
- [12] Yang C M, Hu Y S, Xin Y D, Peng J. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 1999; 20(1): 27
(杨春楣, 胡贻苏, 辛义德, 彭建. 钢铁钒钛, 1999; 20(1): 27)
- [13] Chen Z, Loretto M H, Cochrane C C. *Mater Sci Technol*, 1987; 3: 836
- [14] Nie W J, Yang S W, Yuan S Q, He X L. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2003; 10(5): 78