

# CSP 变形过程中碳化铌析出的动力学模型 \*

向 嵩 刘国权 韩庆礼 王安东

(北京科技大学材料科学与工程学院 北京 100083)

**摘 要** 本文在经典形核和长大理论模型的基础上,建立了适用于薄板坯连铸连轧(CSP)变形过程中 NbC 析出的动力学模型.该模型考虑了不同扩散速率原子的质量守恒、软撞击及毛细管效应,并假设碳化物主要在位错上析出,位错密度按照 Atsuhiko 模型计算.计算结果表明,在不发生软化行为的情况下,按照某实际 CSP 生产线生产工艺六道次变形后,Fe-0.046Nb-0.053C%(质量分数)钢的平均位错密度为  $3 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ ,开轧 2 s 后 NbC 开始析出.随着轧制过程的进行,NbC 的最大半径逐渐增大,六道次轧制后最大半径为 57 nm.随着轧制过程的进行、变形量的增大以及温度的降低,NbC 的平均半径逐渐增大.轧制完成的瞬时钢中析出的 NbC 粒子的平均半径为 27 nm,体积分数为 0.0011%,后者远低于对应的平衡体积分数 0.0496%.

**关键词** 材料科学基础学科,薄板坯连铸连轧,碳化铌,析出,动力学模型

**分类号** TG142

**文章编号** 1005-3093(2007)03-0250-05

## Precipitation model of niobium carbides in austenite in low carbon steels in deformation process of compact strip production

XIANG Song LIU Guoquan\*\* HAN Qingli WANG Andong

(School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology, Beijing 100083)

\* Supported by National Natural Science Foundation of China No.50334010.

Manuscript received September 14, 2006; in revised form December 12, 2006.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)62334314, E-mail:g.liu@ustb.edu.cn

**ABSTRACT** A precipitation model of NbC during deformation of compact strip production (CSP) was established based on the classical nucleation theory. The mass balance between solutes with different diffusion rates, the soft-impingement and the Gibbs-Thompson effect were all taken into account. It is assumed that the NbC precipitation occurs mainly on dislocations, and the average dislocation density of a Fe-0.046Nb-0.053C % (mass fraction) steel is calculated according to Atsuhiko model as  $3 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$  after the six-pass rolling of an industrial CSP process. Then the proposed model predicts that NbC begins to precipitate at 2 s after rolling started in such a steel. When the six-pass rolling is just finished, the maximum and the average radii of NbC precipitates in the steel increase to 57 nm and 27 nm, respectively; the volume fraction of NbC precipitates is 0.0011%, much lower than the corresponding equilibrium volume fraction 0.0496%.

**KEY WORDS** foundational discipline in materials science, compact strip production, niobium carbide, precipitation, dynamic model

薄板坯连铸连轧工艺具有投资成本低、生产周期短、经济效益显著等特点,得到广泛的应用<sup>[1,2]</sup>.Nb 是钢中很强的碳化物形成元素.在奥氏体中析出的碳化铌、氮化铌对阻止延迟再结晶有着非常重要的作用,并且细小碳氮化物粒子对钢有析出强化作用.因

此,研究 Nb 的析出过程十分必要.关于 NbC 的析出,无论是在实验上还是在理论上都进行了广泛的研究<sup>[3~6]</sup>.钢的变形过程使位错密度和空位增加,位错密度的增加不仅增加形核密度而且提高析出形成元素的扩散系数<sup>[3]</sup>,从而加快铌的析出.已有的动力学模型几乎都用于等温热处理过程,很少有用于连续降温变形过程的.薄板坯连铸连轧单道次变形量大,在析出动力学中考虑变形的影响是非常必要的;并且该工艺复杂,难以在实验室模拟其生产的全过程,在实

\* 国家自然科学基金重点项目 50334010 资助.

2006 年 9 月 14 日收到初稿;2006 年 12 月 12 日收到修改稿.

本文联系人:刘国权,教授

验中测量析出物数量、尺寸等特征量. 对于 Fe-Nb-C 系统, 为了保证析出的进行, 应该考虑间隙元素和置换元素在移动界面处的质量守恒<sup>[7,8]</sup>, 建立析出动力学模型解决这一问题, 为生产实际提高理论指导.

## 1 析出动力学的理论模型

### 1.1 形核模型

假设 Nb 的析出发生在奥氏体区域, 析出物的形状为球形. 以  $\gamma$  表示奥氏体, 以  $\beta$  表示 NbC.

使用经典的形核理论和形核位置的减少来计算 NbC 单位体积的形核速率<sup>[9]</sup>

$$I = \bar{c} \left(1 - \frac{V^\beta}{V^{eq}}\right) N_{0\beta} \frac{kT}{h} \exp\left\{-\frac{G^* + Q^*}{kT}\right\} \quad (1)$$

其中  $\bar{c}$  为 Nb 的平均浓度,  $V^\beta$  为 NbC 的体积分数,  $V^{eq}$  为与奥氏体平衡的 NbC 的体积分数,  $N_{0\beta}$  为形核位置的初始密度,  $k$  和  $h$  分别是波尔兹曼常数和普朗克常量, 其值分别为  $k=1.381E-23 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  和  $h=6.6262E-34 \text{ J}\cdot\text{s}$ ,  $T$  为绝对温度,  $G^*$  为形核临界能,  $Q^*$  为扩散激活能. 对于球形形核, 核心的临界自由能由下式给出:

$$G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2)$$

其中  $\sigma$  为析出物与奥氏体的界面自由能,  $\Delta G_v$  为忽略了应变能和阻力项的化学自由能.

### 1.2 长大模型

假设长大过程在界面接触处是处于局部瞬时平衡的, 二元系合金界面浓度是由相图中通过合金成分点的 tie-line 线给出的, 并且是唯一的. 但是对于三元系, 为了同时满足界面处两个质量守恒方程 (Nb 和 C), tie-line 线并不总是经过合金成分点. 由质量守恒原理可得方程<sup>[7,10]</sup>

$$v(c_{\text{Nb}}^{\beta\gamma} - c_{\text{Nb}}^{\gamma\beta}) = -D_{\text{Nb}} \frac{\partial c_{\text{Nb}}}{\partial z} \Big|_{z=z^*} \quad (3)$$

$$v(c_{\text{C}}^{\beta\gamma} - c_{\text{C}}^{\gamma\beta}) = -D_{\text{C}} \frac{\partial c_{\text{C}}}{\partial z} \Big|_{z=z^*} \quad (4)$$

其中  $v$  为界面移动速率,  $c^{\gamma\beta}$  为奥氏体中与 NbC 平衡的溶质浓度,  $c^{\beta\gamma}$  为 NbC 中与基体平衡的溶质浓度,  $z$  为垂直于界面的坐标,  $z^*$  为坐标上的界面位置,  $D$  为扩散系数.

三元合金系多了一个自由度, 所以在任一温度有许多条 tie-line 线描述奥氏体和 NbC 的平衡. 尽管  $D_{\text{C}} \gg D_{\text{Nb}}$  但仍可找到一条 tie-line 线同时满足局部平衡. 对此有两种处理方法. 一是选择增加 Nb 的浓度梯度以弥补它的低扩散系数, 这要求碳化物与含有少量 Nb 的基体具有相同的 Nb 浓度, 但会有浓度峰值 (concentration spike). 这只有在驱动力非常大的情况下才能实现, 即这种析出一般在低过饱和度下

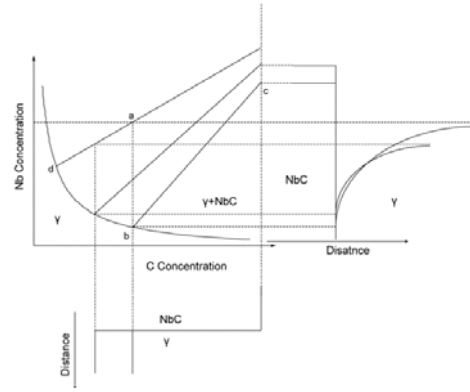


图 1 Fe-Nb-C 三元系的等温截面示意图

Fig.1 Schematic diagram of isothermal section of Fe-Nb-C system

是不会发生的. 另一种处理方法, 是降低 C 的浓度梯度到使 C 的通量和 Nb 的通量相等的程度, 可以通过合金成分点 a 点画一条垂线<sup>[7]</sup>(图 1). 垂线与  $\gamma/\gamma+\beta$  线的交点完全定义了连结线, 固定了界面浓度并且因为利用小的浓度梯度补偿碳大的扩散系数所以同时满足两个质量守恒方程. 溶质成分是由相图 tie-line 给出, 这也维持了界面处的局部平衡. NbC 的析出必然消耗基体中的溶质. 任意时刻的基体成分都是沿着  $a \rightarrow d$ , 基体成分的微小变化就会引起连结线的变化,  $c^{\gamma\beta}$  是沿着  $b \rightarrow d$  变化的. tie-line 线直到交于平均浓度  $a$  和  $c^{\gamma\beta} = d$  反应停止时才停止变化.

随着析出反应的进行, 基体成分的瞬时变化为

$$\bar{c} = \bar{c} - \frac{V^\beta (c^{\beta\gamma} - \bar{c})}{1 - V^\beta} \quad (5)$$

其中  $V^\beta$  为  $\beta$  相的体积分数,  $\bar{c}$  是合金成分. 对于低过饱和度, 粒子半径随时间的变化由下式给出<sup>[7,11]</sup>

$$r = \alpha_3 \sqrt{Dt} \quad (6)$$

$$\alpha_3 = \sqrt{2 \frac{\bar{c} - c^{\gamma\beta}}{c^{\beta\gamma} - \bar{c}}} \quad (7)$$

其中  $\alpha_3$  为三维抛物线速率常数,  $c^{\gamma\beta}$  和  $c^{\beta\gamma}$  的值可从相图中直接得到.

根据以界面能为度量的毛细管效应 (Gibbs-Thompson 效应), 两相平衡态将随它们界面的曲率而变化. 碳化物自由能随着组分偏离化学计量成分明显变化, 因此可以假设碳化物的成分对界面曲率不敏感. 但是基体成分的变化为

$$c_r^{\gamma\beta} = \left(1 + \frac{\sigma}{kT} \frac{2v^\beta}{r} \frac{1 - c^{\gamma\beta}}{c^{\beta\gamma} - c^{\gamma\beta}}\right) c^{\gamma\beta} \quad (8)$$

其中  $c_r^{\gamma\beta}$  为 NbC 和基体界面的溶质浓度,  $r$  为粒子顶圆的曲率半径, 对于球形粒子就是等于半径,  $v^\beta$  为析出相的摩尔体积. 在反应过程中不同时间的形核会产生尺寸大小不同的分布情况. 在形核的任何阶段, 较小的粒子的长大速率都比大粒子的大, 因为毛细管效应降低了小粒子的过饱和度. 粒子形核长大的另一条件为

$$(\bar{c} - c_r^{\gamma\beta}) > 0 \quad (9)$$

## 2 计算与讨论

### 2.1 形核驱动力的计算

计算时使用的钢种化学成分 (质量分数, %) 为 Fe-0.046Nb-0.053C, 奥氏体中碳化物的生成方式为



其中  $\gamma'$  代表与析出 NbC 处于热力学平衡状态的奥氏体. 该反应的吉布斯自由能  $\Delta G_0$  使用软件 Thermo-Calc 计算, 析出驱动力  $\Delta G_n$  为

$$\Delta G_n = \frac{\Delta G_0}{V_\beta^{eq} v^\beta} \quad (11)$$

在相变的后期阶段, 软撞击 (soft-impingement) 是不可避免的. 软撞击对形核驱动力有一定的影响, 在平均场近似中用无量纲的反应参数程度来表示:

$$\Phi_\beta = \frac{V'}{V^{Max}} \quad V^{Max} = \frac{\bar{c} - c^{\gamma\beta}}{c^{\beta\gamma} - c^{\gamma\beta}} \quad (12)$$

其中  $V'$  为瞬时分数,  $V^{Max}$  为给定相的最大分数. 分数  $\Phi_\beta$  从 0 到 1 变化, 代表相对于析出物平衡成分的基体中的过量溶质分数. 假设析出驱动力与  $\Phi_\beta$  呈线性关系:

$$\Delta G_\beta = (1 - \Phi_\beta) \Delta G_0 \quad (13)$$

其中  $\Delta G_0$  的物理意义与式 (11) 中的一致, 使用商业化软件 Thermo-Calc 计算, 结果如图 2 所示. 由图可知,  $\Delta G_0$  随着温度的降低而降低, 从而使反应的可能性增大.

使用 Thermo-Calc 软件计算该体系在标准状态下的平衡浓度, 结果如图 3 所示. 可以看出, 随着温度的降低, 析出反应的进行浓度也降低. 在该模型的计算过程中, Nb 的扩散系数  $D_0 = 0.56 \times 10^{-4} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , Nb 的扩散激活能  $Q = 286 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 2.2 薄板坯连铸连轧过程位错密度的变化

上述模型只适用于等温过程的析出. 为了将其应用于薄板坯连铸连轧工艺, 必须考虑冷却过程和应变过程. 对于连续冷却过程, 本文采用如下关系式 [5] 进行处理:

$$\int_{T_0}^T \frac{1}{\tau_x(T_i)} \frac{dt}{dT} dT = 1 \quad (14)$$

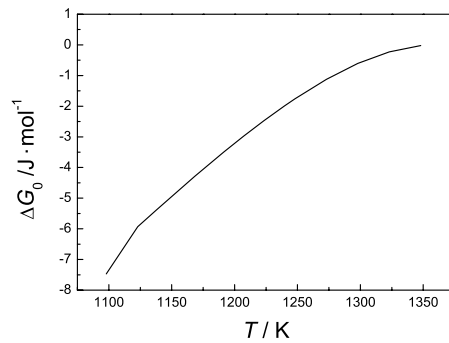


图 2  $\Delta G_0$  随温度的变化关系图

Fig.2 Effect of temperature on  $\Delta G_0$

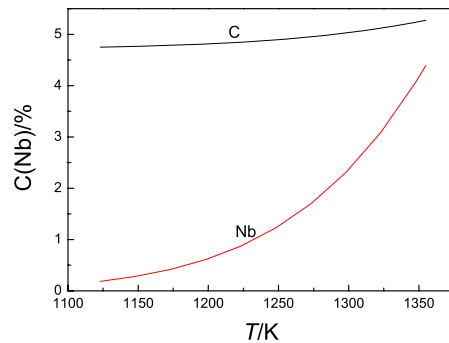


图 3 奥氏体中 C/Nb 的平衡浓度随温度的变化

Fig.3 Effect of temperature on the equilibrium concentration of C/Nb in austenite

其中  $\tau_x(T_i)$  为温度  $T_i$  反应达到  $x\%$  所需时间,  $dt/dT$  为冷却速率的倒数,  $T_0$  为起始温度.

薄板坯连铸连轧工艺的最大特点是单道次的应变量大, 应变速率大. 为了使模拟结果更接近于实际, 本文提出的模型考虑了应变对析出的影响. 研究表明, 晶界上析出的 NbC 的量只占析出总量的 1% [4,12], 因此假设析出主要发生在位错管道上. 使用现场的生产工艺参数代入模型计算, 假设位错密度是加工硬化中位错繁殖和再结晶、回复引起的位错合并之间的一个动态平衡来决定的.

目前已有少量学者对碳钢在热变形过程中位错密度的变化进行了研究, 本文假定在不考虑再结晶的情况下利用文献 [13,14] 的位错模型研究 Nb、应变和变形温度对位错密度的影响, 其结果如图 4 所示. 图 4 表明, 随着变形温度的降低, 钢中平均位错密度是增加的, 变形温度越低其变化越明显. 钢中 Nb 的含量越高, 平均位错密度越高, 与文献 [13] 的结果一致. 从图 4 还可以看出, 随着应变的增加, 平均位错密度迅速增加, 但当应变增加到 0.3 时, 平均位错密度变化就不明显了.

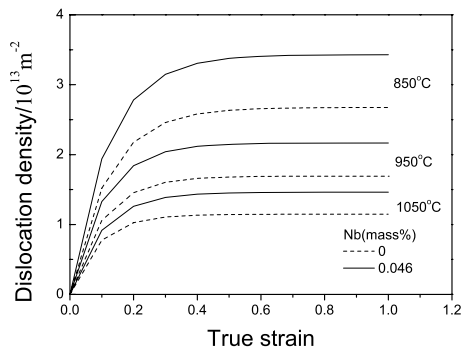


图 4 变形温度、应变对平均位错密度的影响

Fig.4 Effect of temperature and true strain on average dislocation density

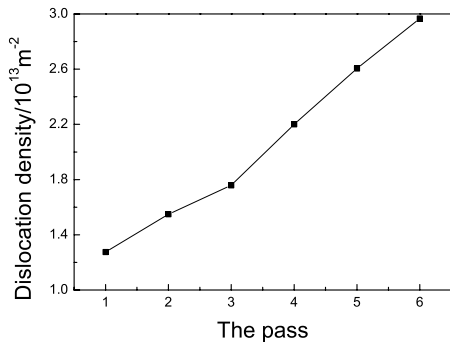


图 5 六道次机架平均位错密度的变化趋势

Fig.5 Average dislocation density of the six passes

### 2.3 连铸连轧生产过程中 NbC 析出

现场生产工艺参数在表 1 中给出. 由于 Nb 及其随着温度降低变形过程中析出的碳氮化物有明显的抑制再结晶作用, 本模型假设在该轧制工艺条件下, 轧制过程中不发生动态、静态软化行为, 从而可以将应变进行加和计算平均位错密度的变化. 将生产工艺参数代入位错密度变化模型可得六道次后每个机架的平均位错密度, 其结果如图 5 所示. 轧制后钢中的平均位错密度值为  $3 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ , 与部分文献的结果

表 1 轧卡件对应的轧制工艺参数

Table 1 Rolling parameters in the industrial trial studied

Stand	F1	F2	F3	F4	F5	F6
Temperature/ $^{\circ}\text{C}$	1078	1041	1000	957	915	879
Strain rate/ $\text{s}^{-1}$	2.56	5.84	9.97	14.13	21.09	22.56
Strain/%	41.59	39.61	33.66	25.74	20.79	13.86
Interval/s	10.2	5.8	3.8	2.8	2.2	

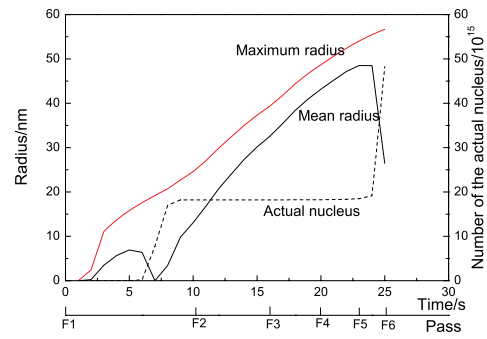


图 6 CSP 过程中析出物 (NbC) 的最大半径、平均半径以及实际核心数

Fig.6 Maximum radius, average radius and the number of nucleus of the precipitates in the deformation process of CSP

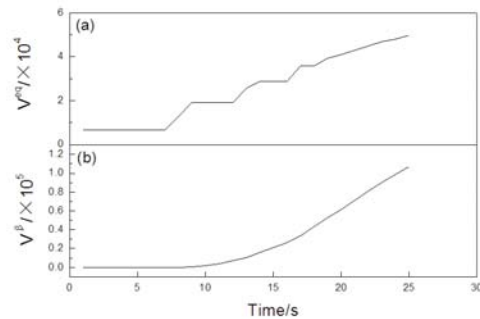


图 7 CSP 过程中 NbC 的平衡体积分数 (a) 和瞬时体积分数 (b) 随时间的变化图

Fig.7 Equilibrium volume fraction (a) and volume fraction (b) of NbC as a function of time in the deformation process of CSP

同一数量级.

在单位体积中, 可供形核位置的数目<sup>[15,16]</sup>

$$N_0 = 0.5\rho^{1.5} \quad (15)$$

采用 Visual Basic 语言编程, 将上述的各值代入形核、长大模型计算薄板坯连铸连轧工艺过程中 NbC 析出的最大半径和平均半径等特征值, 计算结果如图 6 所示. 由图 6 可知, NbC 的析出发生在开始轧制 2 s 后, 因为开轧温度 (1078  $^{\circ}\text{C}$ ) 高于利用 ThermoCalc 理论计算的析出开始温度 (1075  $^{\circ}\text{C}$ ), 即此刻还未达到过饱和. 在开始轧制 3 s 后 (第一道次后) 开始出现析出物, 但是此时体积分数的计算值很小以致难以实验观察. 由图 6 可知, 总体上随着轧制过程的进行, 位错密度增加, 最大半径和平均半径都随之增加 (其中平均半径 = 瞬时半径总和/瞬时核心数). 但在第一道次间隔时间 (6 s) 和第六道次间隔时间 (24

s) 平均半径迅速减小, 这是实际形核的位置数迅速增加的缘故. 在第二道次至六道次之间, 实际形核位置数的增加比较平缓, 此时平均半径也随着位错密度的增加而增加. 计算结果表明, 在轧制过程中, 析出的 NbC 最大半径为 57 nm. 轧制完成时析出物的平均半径为 27 nm. 析出物的平衡体积分数以及瞬时体积分数随时间的变化如图 7 所示. 由图 7 可见, 两者都随时间的变化而增大, 在第二道次后析出物的瞬时体积分数开始明显增加, 在轧制结束时, 瞬时体积分数为 0.0011%, 此时钢中 NbC 的平衡体积分数为 0.0496%. 计算结果表明, 在轧制完成后的冷却阶段, 随着温度的降低, 析出物的体积分数逐渐趋近于平衡体积分数.

### 3 结 论

1. 本文提出 CSP 变形过程中碳化铌析出的动力学模型, 位错密度随应变的增加和温度的降低呈增加趋势, 当温度恒定、真应变为 0.3 时, 位错密度达到最大值. 按某工业生产的实际工艺进行薄板坯连铸连轧变形后, 低碳含铌钢 Fe-0.046Nb-0.053C 中的平均位错密度为  $3 \times 10^{13} \text{m}^{-2}$ .

2. NbC 的析出发生在开始轧制后 2 s, 此时体积分数很小, 随着低碳含铌钢轧制过程的进行, 析出物的最大半径和平均半径逐渐增大, 析出物的最大半径为 57 nm; 轧制完成时析出物的平均半径为 27 nm.

3. 析出物的瞬时体积分数在第二道次后开始明显增加. 轧制结束时, 瞬时体积分数为 0.0011%, 此时低碳含铌钢中 NbC 的平衡体积分数为 0.0496%.

感谢北京科技大学材料学院相平衡实验室李长荣教授、郭翠萍博士的大力支持.

### 参 考 文 献

- 1 YIN Ruiyu. Progress and prospect of thin slab casting and rolling process in China. *Iron and Steel*, **41**(7), 1(2006) (殷瑞钰, 中国薄板坯连铸连轧的进展与展望, *钢铁*, **41**(7), 1(2006))
- 2 SUN Jueding, DING Shixue, Technological characteristics of thin slab continuous casting-rolling process in China, *Research on Iron & Steel.*, **144**(3), 58(2005) (孙决定, 丁世学, 我国薄板坯连铸连轧生产技术特点, *钢铁研究*, **144**(3), 58(2005))
- 3 W.J.Liu, A new theory and kinetic modeling of strain-induced precipitation of Nb(CN) in microalloyed austenite, *Metall. Mater. Trans.*, **26A**, 1641(1995)
- 4 B.Dutta, C.M.Sellars, Effect of composition and process variable on Nb(C, N) precipitation in niobium microalloyed austenite. *Mater. Sci. Techno.*, **3**, 197(1987)
- 5 D.Q.Bai, S.Yue, W.P.Sun, J.J.Jonas, Effect of deformation parameters on the no-recrystallization temperature in Nb-bearing steel, *Metall. Trans.*, **24**, 2151(1993)
- 6 S.Okaguchi, T.Hashimoto, Computer model for prediction of carbonitride precipitation during hot working in Nb-Ti bearing HSLA steels, *ISIJ Int.*, **32**(3), 283(1992)
- 7 N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia, Modelling precipitation of niobium carbide in austenite: multicomponent diffusion, capillarity and coarsening, *Mater. Sci. Techno.*, **17**(4), 403(2001)
- 8 N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia, Precipitation of molybdenum carbide in Steel: multicomponent diffusion and multicomponent capillary effects, *Mater. Sci. Techno.*, **15**(6), 627(1999)
- 9 J.W.Christian, *Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Part 1 3rd edition, Oxford, pergamon press, 2002
- 10 N.Fujita, H.K.D.H.Bhadeshia, M.Kikuchi, Precipitation sequence in niobium-alloyed ferritic stainless steel, modelling simul. *Mater. Sci. Eng.*, **12**(4), 273(2004)
- 11 S.H.Park, S.Yue, J.J.Jonas, Continuous-cooling-precipitation kinetic of Nb(C, N) in high-strength low-alloy steels, *Metall. Trans.*, **23**(A), 1641(1992)
- 12 H.S.Zurob, Y.Brechet, G.Purdy, A Model for the competition of precipitation and recrystallization in deformed austenite, *Acta Mater.*, **49**, 4183(2001)
- 13 A.Yoshie, T.Fujita, M.Fujioka, K.Okamoto, H.Morikawa, Formulation of flow stress of Nb added steels by considering work-hardening and dynamic recovery, *ISIJ Int.*, **36**(4), 467(1996)
- 14 A.Yoshie, T.Fujita, M.Fujioka, K.Okamoto, H.Morikawa, Formulation of the decrease in dislocation density of deformed austenite due to static recovery and recrystallization, *ISIJ Int.*, **36**(4), 474(1996)
- 15 B.Dutta, E.Valdes, C.M.Sellars, Mechanism and kinetics of strain induced precipitation of Nb(C,N) in austenite, *Acta Metall. Mater.*, **40**(4), 653(1992)
- 16 B.Dutta, E.J.Palmiere, C.M.Sellars, Modeling the kinetics of strain induced precipitation in Nb microalloyed steels, *Acta Mater.*, **49**, 785(2001)