

试验研究

含钒低合金高强钢的沉淀析出行为

刘成宝¹, 陈 辉², 蔡晓辉³

(1 莱钢钢铁集团有限公司 技术研发中心, 山东 莱芜 271104; 2 山钢股份莱芜分公司 棒材厂, 山东 莱芜 271126;

3 东北大学 轧制技术及连轧自动化国家重点实验, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要:介绍了含钒低合金高强钢沉淀析出的形成,分析了碳氮化钒的一般析出、相间析出和纤维状析出的典型形貌、析出模型等,给出了最新的研究现状,探讨了含钒低合金高强钢的应用前景。

关键词:低合金钢;钒;V(C,N);沉淀析出

中图分类号:TC142.33*1

文献标识码:A

文章编号:1004-4620(2013)05-0024-03

1 前 言

V是钢中常用的合金元素之一,在各类型钢中的作用不同:如V有利于耐热钢的热强性,提高高速钢的红硬性和耐磨性,增加耐蚀钢的抗氮能力,在低合金高强度钢中细化晶粒和沉淀强化等^[1]。在低合金高强度钢中,同其他微合金化元素相比,V微合金化具有许多优点:加热时,V的化合物容易固溶,无须很长的加热时间即可达到铸坯均匀化;轧制过程中,不会显著提高再结晶温度,有利于降低轧制过程的轧机载荷;在析出时,V的化合物析出温度通常低于终轧温度,对热机械控制轧制(TMCP)设备的适应性强^[2]。因此,随着TMCP的发展,V微合金化和Ni、Ti、V复合微合金化低合金高强度钢的开发和应用越来越广泛。V微合金化由于V与C和N有极强的亲合力,加入到钢中的V固溶在基体中,主要形成V(C,N),而且碳氮化物的析出形态与微合金化的效果密切相关。本研究针对碳氮化物的析出行为进行分析,旨在为含V钢的设计和研发提供帮助。

2 沉淀析出的原因

在钢中加入少量的V元素,可与钢中的C形成VC;较高温区存在 γ -Fe+VC两相区;低温区存在 α -Fe+VC两相区,同时还有 γ -Fe+ α -Fe+VC三相区^[3]。V亦可与N形成VN,少量的V时也会形成 γ -Fe+VN、 α -Fe+VN和 γ -Fe+ α -Fe+V相区;只有在较高的V含量时才会形成V₂N或 σ 相。由于碳化物或氮化物中的C、N原子经常发生置换现象,因此V的析出物可以写为V(C,N);同时碳氮化物中的非金属元素易扩散,易产生缺陷配位数,不符合严格的化学配比,通常析出物的化学式为V(C,N)_{1-x},式

中 x 为配位缺陷数,国外学者通常取 $x=0.25$ 。

碳氮化物在基体中满足一定的固溶度积,通常用如下的固溶度积公式表示:

$$\log k_s = \log [M][X] = A - B/T。$$

其中 k_s 为平衡常数, A 、 B 为常数, T 是绝对温度, $[M]$ 和 $[X]$ 分别为溶解的合金元素含量和溶解的碳氮含量。固溶度积公式可以通过相图计算、实际析出物化学成分分析等方法确定,虽然数值略有差异,但随着温度降低而变小的趋势却是相同的^[2]。当超过固溶度积时,则会析出碳氮化物。在两相区内,当温度降低时,固溶度下降,碳氮化物析出;在三相区内,尤其是在发生 γ - α 相变时,由于碳氮化物在奥氏体的溶解度显著大于其在铁素体中的溶解度,在相变的同时,碳氮化物会在两者界面上析出。

3 沉淀析出的分类

按照V(C,N)的形貌,V(C,N)的析出方式主要有相间析出、相间析出和纤维状析出。

3.1 一般析出

一般析出可分为均质形核和异质形核。均质形核时,V(C,N)在基体过饱和区域内形核,细小核心经过一定的粗化后形成可以观察到的V(C,N)。当V(C,N)的生长机制为界面扩散控制、体扩散控制、位错扩散控制时,V(C,N)的尺寸(r)的2次方、3次方、5次方与时间(t)呈正比关系。非金属元素C和N在钢中的扩散很快,V的扩散成为V(C,N)形核和长大的控制因素。V在奥氏体的扩散系数大于其在铁素体中的扩散系数,因此相同条件下,V(C,N)在奥氏体内的生长速率大于其在铁素体内的生长速度。碳氮化物在铁素体内的温度多在700℃以下,相对于铁素体内的析出,在奥氏体温度时,V(C,N)形核少,颗粒生长速度快,容易形成数量较少的粗大V(C,N)。常见奥氏体内析出的V(C,N)尺寸为0.1 μm 左右,铁素体内析出的V(C,N)尺寸为

收稿日期:2013-07-22

作者简介:刘成宝,男,1981年生,2010年毕业于中国科学院金属研究所材料学专业,博士。现为莱钢技术中心工程师,从事新产品开发工作。

10~30 nm。为了获得理想的沉淀强化效果,应尽量避免或减少V(C,N)在奥氏体内析出。异质形核是V(C,N)以其他第二相或晶体缺陷为核心,形成层状结构或沿晶体缺陷分布。异质形核核心是MnS、

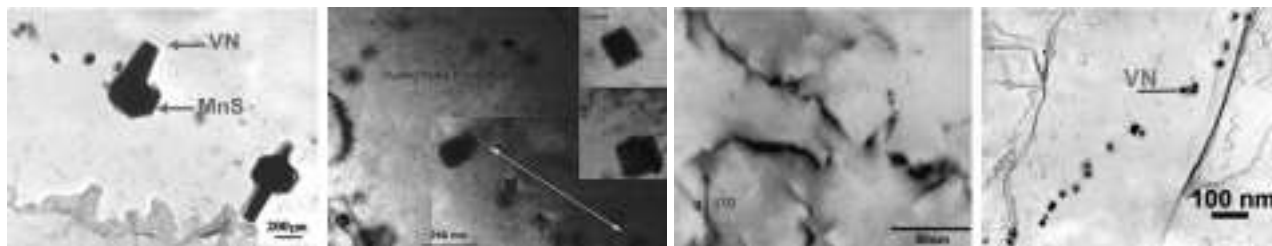
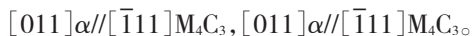
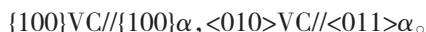
a 在MnS^[7]上的析出b 在(Nb,Ti)(C,N)^[8]上的析出c 在位错^[9]上的析出d 在原奥氏体晶界^[10]上的析出

图1 碳氮化物在不同部位的析出

在奥氏体中析出的V(C,N),与奥氏体转化成的铁素体存在K-S、N-W等位向关系^[4]:



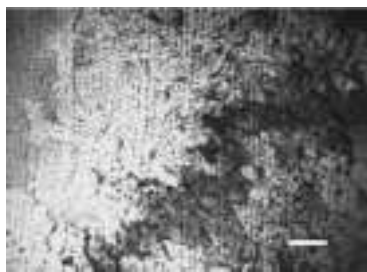
在铁素体中析出的V(C,N),与铁素体存在如下位向关系^[5]:



由于碳氮化物中金属元素的相互溶解等原因,也存在着许多其他的位向关系^[6]。

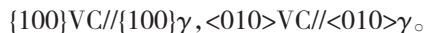
3.2 相间析出

相间析出是指在铁素体内部存在尺寸为几纳米、周期性片层状分布,片间距为5~50 nm的碳氮化物。按照片层状是否弯曲,分为平面相间沉淀和曲面相间沉淀。典型的相间沉淀析出如图2和图3所示。V(C,N)与铁素体之间存在着Baker-Nutting关系,但不同于铁素体内的一般沉淀析出,只能观察到一组惯习面和惯习方向^[12]。如何区分一般弥散析出与相间析出,有学者认为当层间距>3倍的层内颗粒间距时,便可以认为是相间沉淀^[13]。

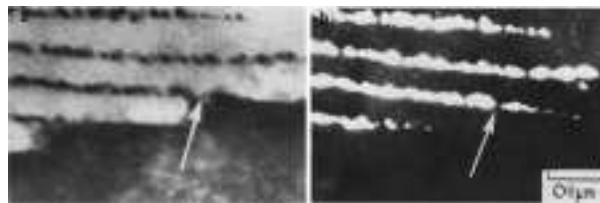
图2 平面层状相间沉淀^[11]图3 弯曲层状相间沉淀^[5]

在含Mo、Cr钢中也会析出规则排列的相间沉

AlN、Nb(C,N)、Ti(C,N)或者位错、晶界等,如图1所示。V(C,N)与奥氏体晶体结构相同,存在半共格平行位向关系,即



淀,研究发现相间沉淀具有台阶特征(见图4,其中a为明场,b为暗场),因此提出了台阶模型,可以很好地解释平面状相间沉淀。针对曲面相间沉淀,需要将台阶模型修正为准台阶模型^[14]。准台阶模型认为 γ/α 界面共格时,生成平直的片层状碳化物;但 γ/α 界面不共格或受到碳化物钉扎时,界面在碳化物之间弓出,生成弯曲的片层状碳化物。但准台阶模型不能解释纤维状与片层状碳化物共存等现象。也有学者提出了奥氏体共晶分解模型^[15],认为奥氏体—碳化物界面、奥氏体—铁素体界面的生长速度决定相间沉淀的形貌,决定碳化物是平面状分布或者弯曲状分布,但该模型无法成功解释相间沉淀的层间距。Lagneborg等人提出溶质扩散耗尽模型^[1,13],该模型认为在奥氏体—铁素体界面上析出碳化物核心,V含量迅速降低,在界面推进过程中,周围区域内V不断向碳化物核心扩散,使碳化物长大;界面推进一段距离后,晶面上的V达到一定浓度后再次析出碳化物核心,如此反复,形成具有层状分布的相间沉淀碳化物。利用该模型模拟计算的结果与实验较为符合,是目前最成功的相间沉淀模型。

图4 相间沉淀碳化物透射电镜形貌^[4]

3.3 纤维状析出

纤维状析出多见于含钒钢的等温转变,其典型形貌如图5所示。由于在纤维状析出形貌中没有观察到台阶形貌,难以用台阶模型和准台阶模型分析其形成原因;共晶分解模型中认为当奥氏体—碳化物界面、奥氏体—铁素体界面的生长速度较大时才会形成纤维状碳氮化物。从图6中可以观察到纤维状析出与相间沉淀析出同时发生,并且存在相间沉

淀析出向纤维状析出现象^[4],因此纤维状析出是相间沉淀的一种特例。当奥氏体—铁素体界面生长速度很慢时,碳氮化物的生长方向平行于奥氏体—铁素体界面推进方向,生成纤维状碳氮化物^[14]。

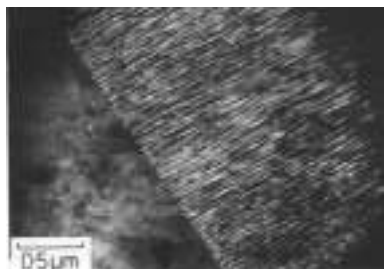


图5 纤维状碳氮化物的典型形貌^[16]

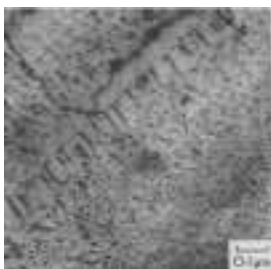
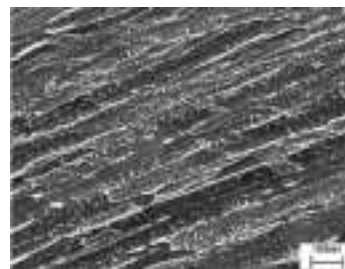


图6 相间沉淀碳化物向纤维状碳化物转变^[4]



a 珠光体组织中



b 贝氏体组织中

图7 铁素体相内的相间沉淀^[17]

4 应用前景

随着低合金高强度钢和非调质钢的发展,含V钢的研究也受到了越来越多的关注。由于V的成本远低于Nb、Ti、Mo,因而V正在成为替换贵重合金的经济型元素。利用析出强化特性开发的新品种钢也由研发阶段走向批量生产,如析出强化型铁素体钢,可应用到汽车、建筑等多个领域。

参考文献:

- [1] R. Lagneborg, T. Siwecki, S. Zajac, et al. The role of vanadium in microalloyed steels [R]. The Scandinavian Journal of Metallurgy, October 1999.
- [2] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [3] 冶金工业部钢铁研究院. 合金钢手册 [M]. 北京: 中国工业出版社, 1971.
- [4] R. W. K. Honeycombe, R. F. Mehl Mealist. Transformation from austenite in alloy steels [J]. Met. Trans. A, 1976(7): 915-936.
- [5] T. N. Baker. Processes, microstructure and properties of vanadium microalloyed steels [J]. Mat. Sci. Tech., 2009, 25(9): 1 083-1 107.
- [6] S. Shanmugam, M. Tanniru, R. D. K. Misra, et al. Microalloyed V-Nb-Ti and V steels Part 2— Precipitation behaviour during processing of structural beams [J]. Mat. Sci. Tech., 2005, 21(2): 165-177.
- [7] Y. Li, J. A. Wilson, D. N. Crowther, et al. The effects of vanadium, niobium, titanium and zirconium on the microstructure and mechanical properties of thin slab cast steels [J]. ISIJ Int., 2004, 44: 1 093-1 120.
- [8] S. Shanmugam, M. Tanniru, R. D. K. Misra, et al. Precipitation in V bearing microalloyed steel containing low concentrations of Ti

在珠光体组织的铁素体相(见图7a)^[17]以及贝氏体组织的铁素体相(见图7b)^[18]中均观察到相间沉淀析出。这表明,在奥氏体转变为其他组织的相变过程中也存在着沉淀析出。

and Nb [J]. Mat. Sci. Tech., 2005, 21(8): 883-892.

- [9] K. Miyata, T. Omura, T. Kushida, et al. Coarsening kinetics of multicomponent MC-type carbides in high-strength low-alloy steels [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2003, 34A: 1 565-1 573.
- [10] Y. Li, D. N. Crowther, P. S. Mitchell, et al. The evolution of microstructure during thin slab direct rolling processing in vanadium microalloyed steels [J]. ISIJ Int., 2002, 42: 636-644.
- [11] D. P. Dunne. Review—Interaction of precipitation with recrystallisation and phase transformation in low alloy steels [J]. Mat. Sci. Tech., 2010, 26(4): 410-420.
- [12] D. V. Edmonds. The strengthening of an Fe-V-C low-alloy steel by carbide precipitation during continuous cooling from the austenitic condition [J]. Metall. Trans. A, 1973(4): 2 527-2 533.
- [13] R. Lagneborg, S. Zajac. A model for interphase precipitation in V-microalloyed structural steels [J]. Met. Trans. A, 2001, 32: 39-50.
- [14] R. A. Ricks, R. Howell. The formation of discrete precipitate dispersions on mobile interphase boundaries in iron-base alloys [J]. Acta Metall., 1983, 31: 853-861.
- [15] P. Li, J. A. Todd. Application of a New Model to the Interphase Precipitation Reaction in Vanadium Steels [J]. Metall. Trans. A, 1988, 19: 2 139-2 151.
- [16] Y. Mishima, R.M. Horn, V.F. Zackay, et al. Direct decomposition of austenite in two Fe-V-C alloys [J]. Metall. Trans. A, 1980, 11: 431-440.
- [17] F.A. Khalib, D.V. Edmonds. Interphase precipitation in microalloyed engineering steels and model alloy [J]. Mat. Sci. Tech., 1993(9): 384-396.
- [18] S. Zajac. Extended use of vanadium in a new generation of flat rolled steels [C]//International Seminar 2005 on Application Technologies of Vanadium in Flat - Rolled Steels: 52-63.

Precipitation Behaviour of Vanadium-bearing High Strength Low Alloy Steel

LIU Chengbao¹, CHEN Hui², CAI Xiaohui³

(1 The Technology Research and Development Center of Laiwu Iron and Steel Group Corporation, Laiwu 271104, China;

2 The Bar Plant of Laiwu Branch Company of Shandong Iron and Steel Co., Ltd., Laiwu 271126, China;

3 State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The precipitation behaviour in vanadium-bearing steel was firstly introduced, and typical appearance and precipitation model, etc of general precipitation, interphase precipitation and fibrous precipitation were summarized in details, finally the latest research status of precipitation was pointed out. At the same time, the application prospect of the vanadium steel was discussed.

Key words: low alloy steel; vanadium; V(C, N); precipitation behaviour