

微合金钢中(Ti, Nb)(C, N)等温析出的激光共聚焦显微镜原位观测

吴天旭¹, 武越越¹, 许坤^{1*}, 王苇¹

安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243002

In-situ observation of (Ti, Nb)(C, N) precipitation in microalloyed steels by CLSM

Wu Tianxu, Wu Yueyue, Xu Kun*, Wang Wei

¹ School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, 243002, China

1. 前言

纳米级的碳氮化物析出能有效地改善微合金钢的微观结构和力学性能, 比如起到晶粒细化和第二相强化的效果, 但同时也容易引起连铸坯中延展性的下降和裂纹的形成^[1], 因此研究微合金钢中第二相析出对于提高铸坯性能和实现高效连铸具有重大意义。在以前的实验研究中, 由于碳氮化物析出尺寸属于纳米级, 而且发生在样品内部, 通常只能在等温或非等温析出过程结束后快速冷却来“冻结”高温时的析出行为, 再通过透射电镜等微观结构测试方法来进行表征, 这通常就需要进行多次不同析出时间的重复实验。但是由于近期高温激光共聚焦显微镜等先进观测仪器的出现, 可以通过实时原位观测析出过程中样品表面形貌的变化来间接表征内部的碳氮化物析出形成和变化。本研究就此基于析出热力学计算和激光共聚焦显微镜观测结果重点分析了不同钢样成分、温度和时间对样品表面浮凸形成的影响, 即间接表征了对碳氮化物析出行为的影响。

2. 实验材料和步骤

2.1. 实验材料

本实验采用含铁量约为 99.8% 的纯铁(S0), 随后分别加入不同定量的钛铁、铌铁、碳粉和铝箔, 用真空感应炉冶炼, 使得最终样品中 S1 含约 0.05wt% 铌, S2 含约 0.05wt% 铌、0.01wt% 钛, S3 含约 0.025wt% 铌, 纯铁和冶炼后各钢种的具体成分如表 1 所示。

表 1 实验中的钢样成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical compositions of experimental steels (mass fraction, %)

	C	O	N	Nb	Ti	V	Si	Mn	Al	Mo	S	P	Ni	Cr
S0	0.004	0.0029	0.0066	0.0008	0.003	0.0005	0.018	0.073	0.027	0.001	0.006	0.009	0.017	0.044
S1	0.047	0.0022	0.0011	0.056	0.003	0.0005	0.032	0.071	0.006	0.001	0.006	0.010	0.15	0.076
S2	0.053	0.0021	0.0013	0.052	0.012	0.0007	0.032	0.071	0.006	0.001	0.005	0.010	0.20	0.087
S3	0.048	0.0023	0.0011	0.026	0.003	0.0004	0.032	0.070	0.006	0.001	0.006	0.010	0.17	0.079

2.2. 平衡析出热力学计算

将钢种成分和钢相随温度的变化输入析出热力学平衡态模型 EQPrecip 中^[2], 得出不同钢种中平衡态析出种类及其数量, 如图 1 所示。图中 Al₂O₃ 和 Ti₂O₃, 以及 TiN、TiC、NbN, NbC_{0.87}, VN 和 V₄C₃ 实际上分别为互溶的析出组(Al, Ti)O 以及(Ti, Nb, V)(C, N), 互溶析出组中的单一析出相质量可以用析出组总质量和单一析出相在组内的摩尔分数相乘得出, 并分别全部拆分和标记在图中。

从图 6 中可以看出, 对于所有钢种, 由于其高稳定性, Al_2O_3 均在液态钢中就已经存在。对于钛、铌的碳氮化物, 其热稳定性逐步降低。对比 S1 和 S3, 由于铌含量的增加, 在中间温度区间 $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 的量明显增加, 而 AlN 和 V_4C_3 仅在低温区域少量形成。当铌的含量增加时, $\text{Nb}(\text{C}, \text{N})$ 的固溶温度会随之增加。S2 中 Ti 的含量增加, 由于 TiN 远超其它碳氮化物的高稳定性, $(\text{Ti}, \text{Nb})(\text{C}, \text{N})$ 的固溶温度得到了显著提升, 并导致了中间温度区间 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 的形成。当钛含量增加时, $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$ 的析出温度明显增大。

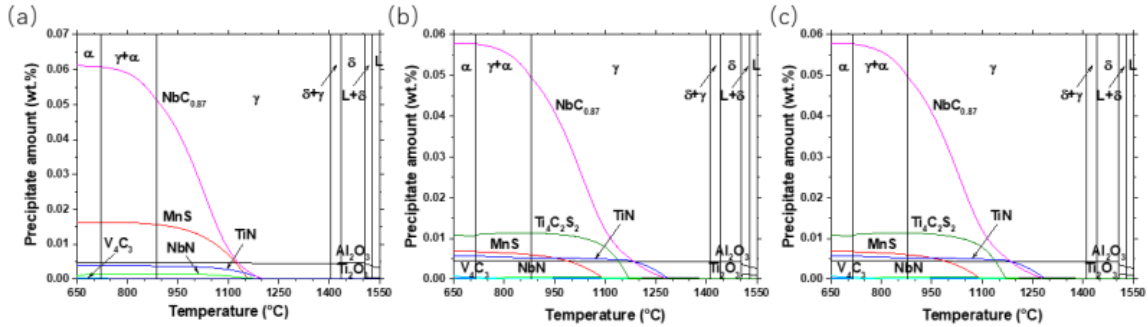


图 1 不同钢种中平衡态析出相随温度的变化(a)S1 (b)S2 (c)S3

Fig.1 The evolution of equilibrium precipitation phases with temperature for different steel grades

2.3. 实验步骤

对 S1-S3 钢进行线切割, 清洗和打磨制成直径 7mm、高 3mm 的圆柱体。实验中采用 Lasertech/Yonekura 公司生产的超高温激光共聚焦显微镜, 按照每秒 3 帧的设置进行录像。等温析出实验的温度历程选择如图 2 所示。在实验中, 样品 S1-S3 先以速率 $5^\circ\text{C}/\text{s}$ 升温到固溶温度 1350°C 并保温 30 分钟。根据图 1 中的热力学计算结果, 该固溶温度能够保证所有 S1-S3 钢样中原有的全部碳氮化物析出充分溶解。然后样品再以 $-5^\circ\text{C}/\text{s}$ 的速率快速冷却到不同析出温度 ($T_1=1100^\circ\text{C}$, $T_2=1000^\circ\text{C}$, $T_3=900^\circ\text{C}$), 再保温 45 分钟。最后再以 $-5^\circ\text{C}/\text{s}$ 的速率快速冷却到室温并取出样品。析出温度主要根据常规板坯连铸二冷区中的近似最高和最低温度区域选取。

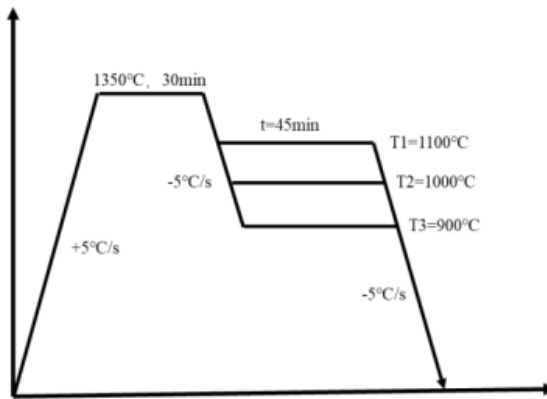


图 2 等温析出实验的温度曲线设置

Fig. 2 Temperature profiles of isothermal precipitation experiment

3. 结果与分析:

按实验方案操作得到的原位观测结果, 可发现样品在实验中会大致至少产生两次浮凸产生或消失现象。以钢样 S1 在 1000°C 等温析出 45 分钟的观测结果为例, 从图 3 来看, 钢样 S1 在 1350°C 保温期间细小浮凸逐渐消失。在 1000°C 保温开始后, 浮凸再次出现, 并随着时间慢慢变多和增大。通过析出热力学计算可以推论 1350°C 时小的浮凸消失是制样时钢中形成的碳氮化物在该固溶温度下随时间增加逐渐溶解造成。第二次浮凸是由于新的碳氮化物析出造成的, 随着冷却过程的进行, 原本稳定的溶质原子会发生偏聚或脱溶

以析出第二相，该过程会导致第二相析出位置的周围局部区域成为原子的“贫区”，并与其周围基体形成比容差，使得该局部区域的体积膨胀，从而形成表面浮凸^[3]。接下来重点分析不同钢样成分和温度对第二次浮凸产生现象的影响。

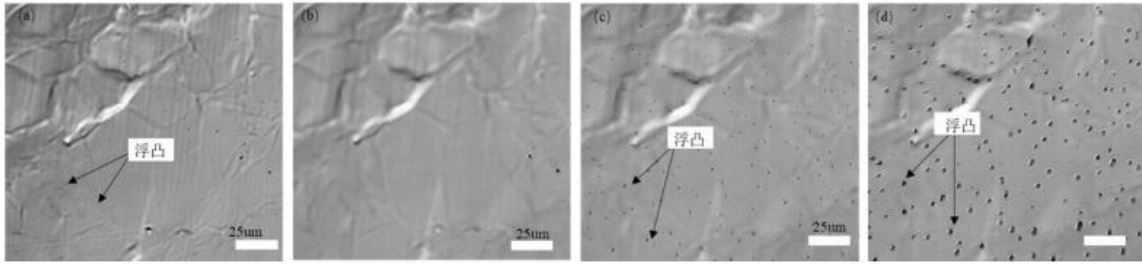


图 3 1000°C 等温析出实验中 S1 表面产生的浮凸 (a)1346.9°C (b)1350.4°C (c)998.3°C (d)1000.9°C

Fig. 3 Reliefs of the sample surface at different temperatures for 1000°C isothermal precipitation of S1 (a) 1346.9 °C (b) 1350.4 °C (c) 998.3 °C (d) 1000.9 °C

在 S1, S2, S3 钢样 1100°C 保温 45 分钟的 3 组实验中，细小浮凸现象相似。在图 4 中以钢样 S1 为例，在 1100°C 保温期间无细小浮凸产生，这表明了该温度跟(Ti, Nb, V)(C, N)的固溶温度过于接近，析出的过饱和度不够，析出发生实际所需时间可能大于 45 分钟而没有在实验中被观测到。而当钢样开始降温到 940°C 后，少量细小浮凸开始出现。当温度降到 850°C 以下时，浮凸有明显变多迹象。该温度处于奥氏体到铁素体的相变区间内，伴随铁素体中析出溶解度的下降和扩散速率的上升，析出通常会有加速。

通过在图 5 中对比 S1, S2, S3 钢样保温 1000°C 的 3 组实验，可以发现 S1 和 S3 钢样均在 1000°C 开始保温后 15s 左右出现细小浮凸，并随着保温时间增多和变大。S2 钢样浮凸出现较早，在 1050°C 便有浮凸产生，并在降温到 1000°C 后出现更多细小浮凸，远多于 1100°C 等温析出的数量。三组实验在保温结束后均未发现新的浮凸产生。

通过在图 6 中对比 S1, S2, S3 钢样保温 900°C 的 3 组实验，发现 3 组实验样品均在 900°C 保温之前都已经出现浮凸，其中 S2 钢样首次出现浮凸的温度最高，约在 1060°C 就有少量细小浮凸出现；当温度降低到 1000°C 时，钢样表面浮凸开始大量增加。根据图 1 中的析出热力学计算，不同温度浮凸的出现可分别对应于富含钛和富含铌的碳氮化物析出。其次为 S1 钢样，约在 990°C 出现细小浮凸。S3 钢样出现时间最晚，约为 920°C。在 S1 和 S3 中未观测到新浮凸的出现，这应该是其钛含量太低，因此形成的碳氮化钛析出数量不足以引起浮凸的产生。当开始保温后，3 组样品浮凸均出现增大，且无新浮凸产生。

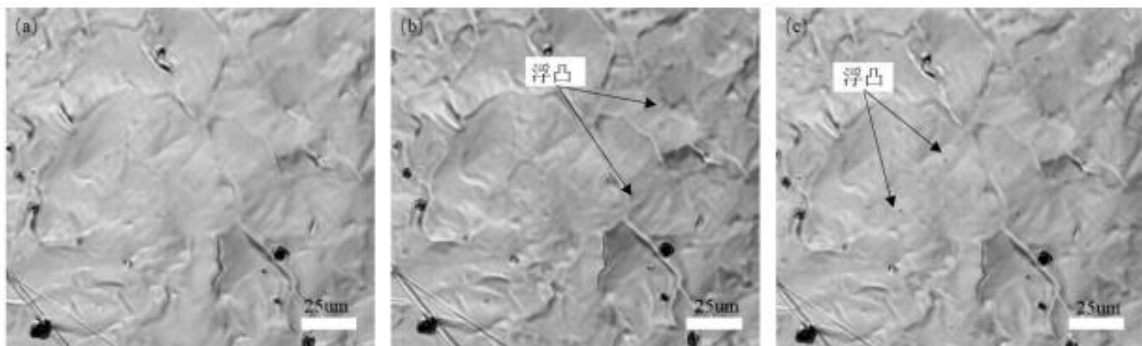


图 4 1100°C 等温析出实验中 S1 表面产生的浮凸 (a)1100.0°C (b)912.0°C (c)749.6°C

Fig.4 Reliefs of the sample surface at different temperatures for 1100°C isothermal precipitation of S1 (a)1100.0°C (b)912.0°C (c)749.6°C

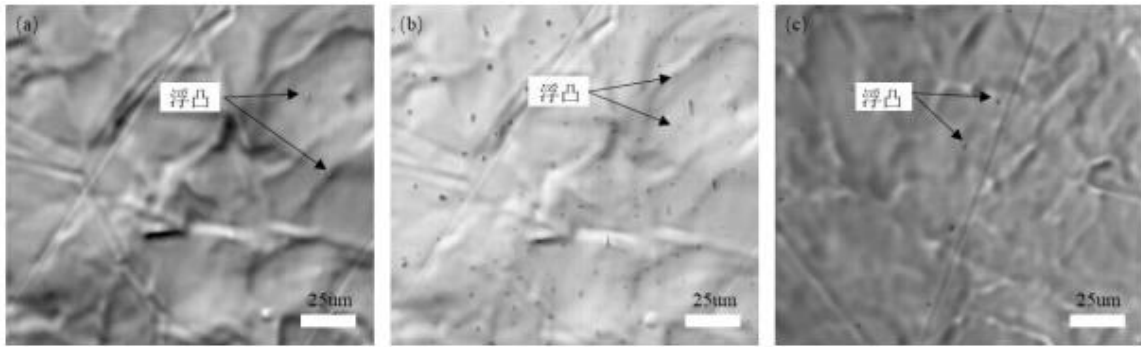


图 5 1000°C等温析出实验中不同钢样表面产生的浮凸(a)S2, 1051.4°C (b)S1, 997.8°C (c)S3 992.2°C
Fig.5 Reliefs of the sample surface at different temperatures for 1000°C isothermal precipitation for different steel grades (a)S2, 1051.4°C (b)S1, 997.8°C (c)S3, 992.2°C

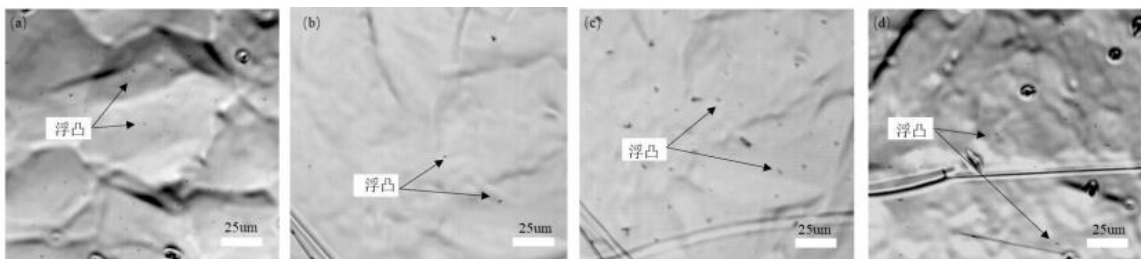


图 6 900°C等温析出实验中不同钢样表面产生的浮凸(a)S1, 990.7°C (b)S2, 1061.3°C (c)S2 991.2°C (d)S2 921.9°C
Fig.6 Reliefs of the sample surface at different temperatures for 900°C isothermal precipitation for different steel grades (a)S1, 990.7°C (b)S2, 1061.3°C (c)S2 991.2°C (d)S2 921.9°C

4. 结论

(1) 微合金 Ti-Nb 钢在(Ti, Nb)(C, N)析出时, 会在样品表面产生细小浮凸。细小浮凸随着保温温度的降低或者保温时间的增长会增多增大。通过激光共聚焦显微镜观测出浮凸出现的温度和析出热力学计算结果吻合。

(2) 微合金钢中不同钛和铌的含量会影响碳氮化物析出温度。当钛或铌含量增加, 会导致(Ti, Nb)(C, N)开始析出温度升高, 这被激光共聚焦显微镜原位观测所间接证实。

致谢

感谢本研究中得到的国家自然科学基金项目 (Nos: U1960109) 资金支持。

参考文献

- [1] Dippenaar R , Moon S C , Szekeres E Strand surface cracks - the role of abnormally large prior Austenite Grains[J]. Iron and Steel Technology, 2007, 4(7):105-115.
- [2] K. Xu, B. G. Thomas and R. O'Malley, Equilibrium Model of Precipitation in Microalloyed Steels, Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(2): 524-539.
- [3] 唐萍, 罗琳青, 光华, 等. 基于激光共聚焦显微镜模拟微合金钢连铸过程中第二相的析出行为[J]. 北京科技大学学报, 2015(09):000.