

钛微合金化高强钢含 Ti 第二相的热力学计算

李立铭 冯运莉 杨丽娜

(华北理工大学冶金与能源学院 河北 唐山 063210)

摘 要: 利用热力学计算软件 Thermo-Calc 对不同 Ti 含量和不同 N 含量的高 Ti 微合金化高强钢进行计算和分析, 研究 Ti、N 元素对高 Ti 微合金化高强钢中含 Ti 第二相固溶析出的影响。结果表明, 在一定条件下, 减少 N 元素含量, 增加 Ti 元素含量, 使得 Ti 收得率最大, 获得更多的有益相 TiC, 减少有害相 TiN 的含量。

关键词: 高 Ti 微合金化高强钢; 固溶析出; 含 Ti 第二相

中图分类号: TF76 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)01-0118-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.01.021

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
与作者互动
聊科研

Thermodynamic Calculation of Ti-containing Second Phase in Ti Microalloyed High Strength Steel

Li Liming, Feng Yunli, Yang Lina

(College of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Using thermodynamic Thermo-Calc software the calculation and analysis of high-Ti microalloyed high strength steel with different Ti content and different N content were carried out to study the effect of Ti and N elements on solid solution precipitation of Ti-containing second phase in high-Ti microalloyed high strength steel. The results show that under certain conditions, decreasing N content and increasing Ti content can improve Ti yield and obtain more beneficial phase TiC and reduce the volume fraction of harmful phase TiN.

Key words: high-Ti microalloyed high strength steel, solid solution precipitation, second phase containing Ti

0 引言

近年来, 在我国扩大内需、调整经济结构、促经济转变等政策措施下, 汽车、建筑等行业都朝着低成本、轻量化、节能环保和安全的方向进行转型, 促使钢铁企业不断开发高品质钢, 以满足汽车、海洋工程、桥梁工程、高层建筑等行业的需求。在保证性能安全的前提下, 材料的轻量化势必降低成本, 这将对给各个相关行业带来可观的经济效益, 这正是高 Ti

微合金化高强钢发展的巨大驱动力。大量的试验研究和生产实践表明, 微合金化技术和控轧控冷技术相结合是最有效降低生产成本的途径之一^[1-2], 相比于其它微合金化技术, 钛微合金化技术还没有得到广泛的应用, 因此研究钛微合金化生产高强度钢具有潜在经济价值。

钛微合金化未能广泛应用与推广主要是由于 Ti 的性质活泼, 在高温下易与钢中的 O、N、S^[3-4] 等杂质元素结合生成较大的夹杂物, 它们既不能细化晶

收稿日期: 2018-09-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51674123, 51474092); 河北省自然科学基金资助项目(E2017209237)。

作者简介: 李立铭(1991—), 男, 河北邢台人, 硕士研究生, 主要研究方向为高强韧金属材料, 邮箱: 763854616@qq.com; 通讯作者: 冯运莉(1966—), 女, 河北唐山人, 教授, 博士, 主要研究方向为金属材料及加工工程, E-mail: tsfengyl@163.com。

粒,也不能起到沉淀强化作用,此外还影响低温析出,进而影响性能。近年来,冶金工艺、轧制工艺及冷却工艺控制水平不断改善和提高,钛微合金化技术基础研究理论不断的深入,以往存在的问题得以改善。钛微合金化技术也具有其他元素不具备的独特优势,即我国钛矿资源丰富且成本价格低廉,在国际钢铁行业市场竞争中占据优势,因此钛微合金化技术具有广阔的发展前途和重要的应用价值^[5]。笔者主要论述钛微合金化高强度钢中含合金元素对含 Ti 第二相析出物的影响。

1 钛微合金化高强度钢的主要强化机理

1.1 沉淀强化

Ti 元素与钢中的 C 元素形成 TiC 化合物,根据 TiC 的析出方式可以分为相间析出、过饱和铁素体析出和形变诱导析出^[6]。相间析出是在奥氏体向铁素体转变时,在铁素体和奥氏体相界面处析出。转变结束之后过饱和铁素体随着温度的降低,TiC 在铁素体晶间或晶内析出,这两种方式析出的 TiC 粒子尺寸可以控制在 10 nm 以内,呈球形,具有强烈的沉淀强化效果^[7-8]。在热轧过程中,由于强烈的塑性变形,导致晶界增多和大量位错的产生,为 TiC 相形核提供了有利位置,促进形变诱导析出 TiC 粒子,钉扎在晶界阻碍位错的运动从而可以抑制奥氏体再结晶,有利于通过控轧工艺获得未再

结晶区的晶粒细化。

1.2 细晶强化

在热轧过程中,TiC 粒子的析出可以阻碍奥氏体再结晶和奥氏体晶粒的长大,从而获得细小的晶粒,也可以通过控制轧制工艺,在未再结晶区进行轧制进一步细化晶粒,由于晶粒的细化使材料性能进一步得到优化,但其强化效果低于沉淀强化。Yong W K 等^[9]人研究轧制条件对晶粒细化和 TiC 析出行为的影响,表明由于形变诱导析出造成相间析出强化减弱,但是形变诱导析出的 TiC 粒子能够钉扎晶界、位错等缺陷抑制奥氏体再结晶,并通过控制终轧在未再结晶区轧制使奥氏体硬化,从而使轧后冷却奥氏体向铁素体相变过程中,进一步细化铁素体晶粒,优化钢的性能。因此,TiC 的形变诱导析出与相间析出的动力学及相互影响关系需要深入研究,通过进一步优化 TMPC 工艺参数,使 Ti 微合金钢获得良好的强韧性。

2 试验材料及方法

试验钢主要化学成分见表 1,通过研究不同 N 含量的试验钢(a~f)以及不同 Ti 含量的试验钢(1[#]~3[#])中第二相的固溶析出,了解 Ti、N 元素对含 Ti 第二相固溶析出行为的影响。借助 Thermo-calc 软件对不同成分的试样钢进行热力学模拟计算,获得不同析出相随温度的变化曲线。

表 1 试验钢的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of experimental steels

编号	C	Si	Mn	P	S	Nb	Al	N	Ti
a	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.001	0.10
b	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.002	0.10
c	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.003	0.10
d	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.004	0.10
e	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.005	0.10
f	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.008	0.10
1 [#]	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.008 3	0.08
2 [#]	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.008 3	0.10
3 [#]	0.070	0.10	1.85	0.010	0.002	0.003	0.035	0.008 3	0.12

3 结果与分析

综合查阅文献可知钢中含有奥氏体、铁素体、TiN、TiC、还有少量的渗碳体、M₃C₂ 和 M₂₃C₆,并对 thermo-calc 热力学软件计算得出的图进行标注,结果如图 1 所示。根据图 1(a)可以得到,主要相组成是奥氏体相和铁素体相,当温度低于 656.7 ℃

时,主要相为铁素体,占比 99.17%。当温度达到 656.7 ℃时,发生相转变即 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变,有奥氏体相生成,铁素体相不断减少,奥氏体相不断增加,直到 833.7 ℃时,转变完全结束,铁素体完全消失,奥氏体相为主要相几乎不再增加,含量为 99.87%。当温度达到 1 455.5 ℃时,奥氏体相含量为 99.95%,发生相变即 $\gamma \rightarrow \delta$ 相变,奥氏体相不断减少,

δ 铁素体不断增加,此阶段转变迅速。当温度达到 1 485 $^{\circ}\text{C}$ 时,反应结束,全部生成 δ 铁素体。由于温度不断的增加,温度超过其熔点,随后不断融化

转为液态,含量不断减少,直到 1 519.7 $^{\circ}\text{C}$ 时,全部变为液态。当温度达到 1 520 $^{\circ}\text{C}$ 时,此成分 Ti 微合金化全部变为液态。

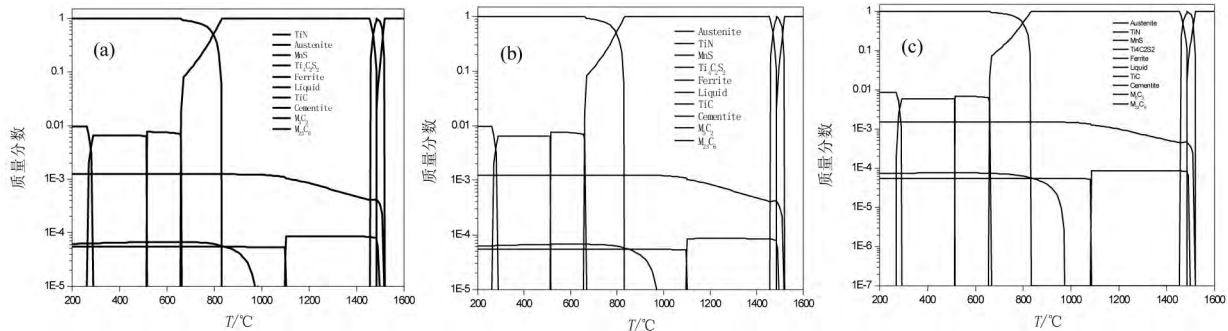


图 1 钢中各个相所占质量分数随温度的变化

Fig.1 Variation of the mass fraction of each phase in steel with temperature

由图 1(a) 可知, TiC 随着温度不断的升高, 由于 M_{23}C_6 、 M_5C_2 溶解转化为渗碳体, 增加 C 元素浓度, 使 TiC 的含量从 0.054 265% 升到 0.067 030%, 几乎保持不变。随后随温度的升高而降低, 当温度升到 984.623 $^{\circ}\text{C}$, TiC 相完全消失。从 200 ~ 930 $^{\circ}\text{C}$, TiN 的含量几乎没有任何变化, 当温度为 930 $^{\circ}\text{C}$ 时, TiN 相开始溶解, 温度不断增加到 1 097 $^{\circ}\text{C}$ 时, 可以观察到含量突然下降, 这是由于有新相 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 生成, 消耗大量的 Ti 元素, 增大了 Ti 元素扩散的动力, 进而促进了 TiN 的分解, 使 TiN 含量明显下降。 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 相是依附在 TiN 上形核长大的, 这是由于高温阶段, 异质形核更为容易且 TiN 具有高熔点可以作为新相的形核区域。当温度达到 1 097 $^{\circ}\text{C}$ 时, 有新相 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 生成, MnS 相含量突然发生变化含量明显减少, 温度升到 1 102.9 $^{\circ}\text{C}$ 时, MnS 相完全消失, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 相缓慢地增加到 0.085 571%, 这是由于受到 C 元素含量的限制。之后, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 相随着温度的增加而缓慢减少, 温度升到 1 485 $^{\circ}\text{C}$ 时, 开始快速融化, 到 1 496.8 $^{\circ}\text{C}$, 此相消失。观察图 1 中 (b) 和 (c) 可以得到, 三种不同 Ti 含量高钛钢中主要相组成仍是奥氏体相和铁素体相, 各个相的变化曲线几乎保持一致。曲线变化分析如图 1(a) 分析过程一致, 只是温度变化和相含量有所不同。其中 MnS 、 M_5C_2 、 M_{23}C_6 和渗碳体不会因为 Ti 元素的添加发生明显变化, 在此不予以考虑。针对以下相组成, 如有害相 TiN 、 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$, 有益相 TiC 进行详细分析。

查阅文献可知, 虽然 TiN 在铸坯凝固和均热过程中具有良好的高温热稳定性, 能够有效地抑制奥

氏体晶粒长大和粗化。液析 TiN 尺寸很大, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 往往依附 TiN 形核长大, 固溶度积也相对较大因而容易回溶, 因此它们都不起强化作用也不能有效地抑制奥氏体晶粒长大, 相反, 它们对韧性等性能不利, 同时还会消耗部分的 Ti, 减少碳氮化钛在连轧过程中的形变诱导析出、相间析出、铁素体中过饱和的析出量。进一步研究 Ti 元素对第二相析出物的影响, 见图 2、3。

由图 2 可以看出, 当 $w_{(\text{Ti})} = 0.08\%$ 和 $w_{(\text{Ti})} = 0.10\%$ 时, 两种成分钢曲线变化几乎一致, 线条重合, 但是当温度达到 1 510 $^{\circ}\text{C}$ 时, $w_{(\text{Ti})} = 0.08\%$ 的曲线变化随温度升高而继续降低, 直到变为零。而 $w_{(\text{Ti})} = 0.10\%$ 的曲线不会随温度变化, 仍然可以在高温下存在, 其 TiN 含量为 2.202×10^{-4} 。可以观察到 $w_{(\text{Ti})} = 0.12\%$ 的曲线具有明显的差异, 平台高于其他两个成分的平台, 暗示着常温状态下, 此成分钢中的 TiN 含量明显增多。随着温度的增加, TiN 不断减少, 当温度达到 1 510 $^{\circ}\text{C}$ 时, 含量不会降低, 维持在 2.475×10^{-4} , 含量比成分 $w_{(\text{Ti})} = 0.10\%$ 的 TiN 增多, 但相差微乎其微。高温阶段, 没有存在大量的 TiN 时, Ti 元素的含量越多, 形成的 TiN 越多, 等到达到一定量时, Ti 元素对 TiN 的形成没有明显的作用。连铸阶段, 会有液析 TiN 和 TiC 生成, 随着 Ti 元素含量的增加, TiN 的含量也会明显的增加。

从图 3(a) 中可以看出, 不同 Ti 含量钢的曲线变化基本没有区别, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 的含量几乎相同, 受到了 C、N 元素的限制, 不会因为 Ti 元素进一步的增加而发生变化。但是 $w_{(\text{Ti})} = 0.08\%$ 和 $w_{(\text{Ti})} = 0.10\%$

曲线和 $w_{(\text{Ti})} = 0.12\%$ 的曲线有明显的差异, 当温度为 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 时发生了回溶, 这是因为液析 TiN 尺寸很大, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 往往依附 TiN 形核长大, 固溶度积也相对较大。这两相析出物会严重影响材料的性能, 应减少其析出量或避免其析出。

从图 3(a、b) 中可以看出 $\mu_{(\text{Ti})} = 0.08\%$ 和 $w_{(\text{Ti})} = 0.10\%$ 的曲线变化完全相同, $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 相和 TiC 相的变化完全相同, 然而 $w_{(\text{Ti})} = 0.12\%$ 的曲线相较于其他两种成分钢的曲线有所增加, 根据图 2(a) 可以看出 TiN 的含量有所增加, 可以推出在高温阶段, 由于钢中的固溶态 $[\text{Ti}]$ 的含量增加, 使得液析

TiN 含量增加。连铸阶段, 钢中不仅形成液析 TiN 相粒子还有 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 粒子, 由于 C、N 元素受限, TiN 和 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 含量将不会增加。根据图像反推可知, 当温度降到相变温度时, 发生相变转变即奥氏体向铁素体转变, 相界处将会有 TiC 相粒子析出, 又叫相间析出 TiC。还有过饱和铁素体析出 TiC。随着 Ti 含量的增加, TiC 的含量增加但是增加量很少, 而且 TiN 也在增加并增长超过 TiC 的增长。因此只靠考虑 Ti 元素来改善材料的性能是局限的, 可以通过控制 N 元素的含量来减少 TiN 的析出量。

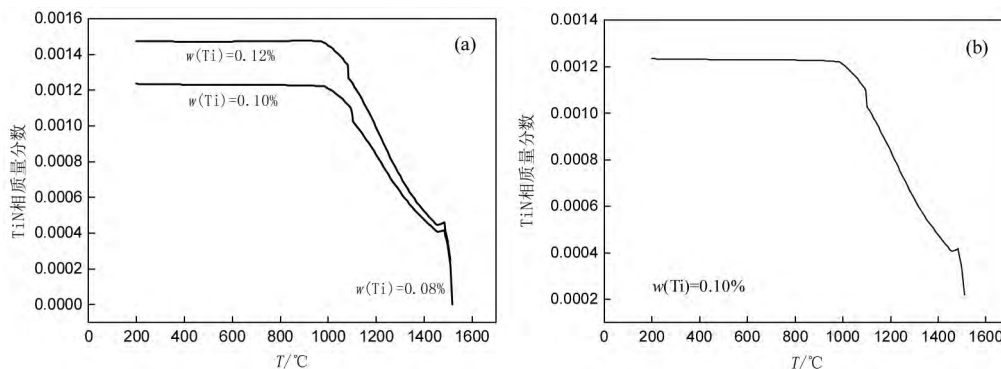


图 2 不同 Ti 含量对 TiN 的影响
Fig.2 Effect of different Ti contents on TiN fraction

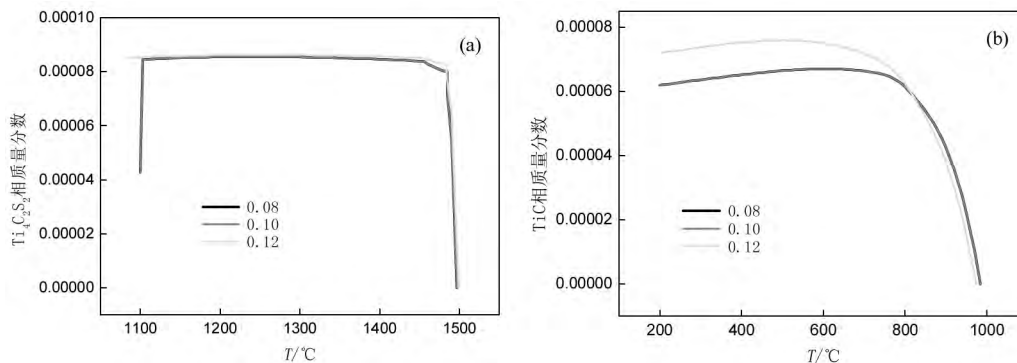


图 3 不同 Ti 含量钢中 $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ 含量随温度变化曲线
Fig.3 Curve of $\text{Ti}_4\text{C}_2\text{S}_2$ content with temperature in different Ti content steels

根据图 4(a) 可以观察到, 当温度为 $200\ ^\circ\text{C}$ 时, $w_{(\text{N})}$ 分别为 0.001% 、 0.002% 、 0.003% 和 0.004% 时所对应的 TiN 含量依次为 $0.001\ 04\%$ 、 $0.001\ 1\%$ 、 $0.001\ 15\%$ 、 $0.001\ 8\%$ 。随着温度的升高, 四条曲线有所上升, 含量越高上升趋势越慢。可以得出 TiN 由于回溶导致分解, 随着温度上升, 又重新形成 TiN, 使含量增加。之后, 随着温度的降低, TiN 含量不断减少。 $w_{(\text{N})} = 0.005\%$ 所对应的 TiN 曲线平缓上升至 $0.001\ 23\%$; $w_{(\text{N})} = 0.008\%$ 、 0.083% 所对应的 TiN 曲线

不变, 其含量为 $0.001\ 23\%$, 当温度超过 $970\ ^\circ\text{C}$ 时, 含量逐渐减少。当温度达到 $1\ 484\ ^\circ\text{C}$ 时, $\mu_{(\text{N})} = 0.001\%$, 0.002% 、 0.003% 、 0.004% 、 0.005% 、 0.008% 、 0.0083% 所对应的 TiN 含量依次为 2.92×10^{-5} 、 9.12×10^{-5} 、 1.48×10^{-4} 、 1.97×10^{-4} 、 2.499×10^{-4} 、 4.04×10^{-4} 、 4.19×10^{-4} 。可以看出, 随着 N 含量的增加, 在高温状态下, 存在 TiN 粒子更多, 通过控制钢中 N 含量, 可以控制 TiN 含量, 从而提高 Ti 的收得率, 改善钢材的性能。

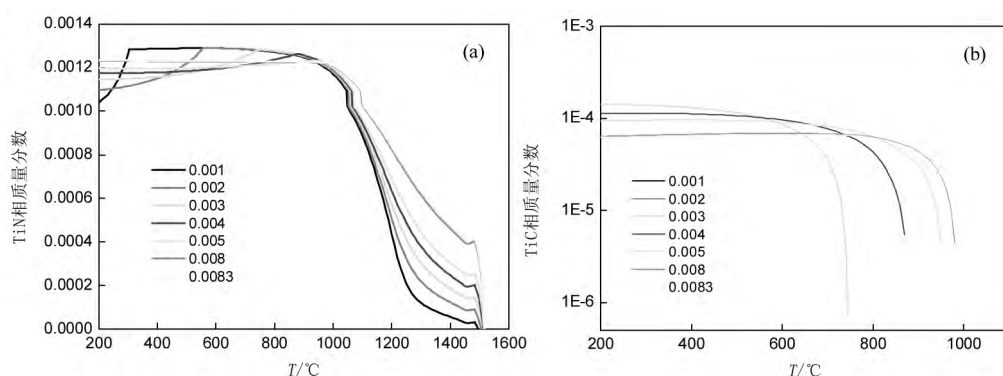


图4 不同N含量钢中TiN和TiC含量随温度变化曲线

Fig.4 Curve of TiN and TiC content with temperature in different N content steels

根据图4(b)可以观察到,当温度为200℃时, $w_{(N)} = 0.003\%$ 、 0.004% 和 0.005% 所对应的TiC含量依次为 1.42×10^{-4} 、 1.13×10^{-4} 、 9.39×10^{-5} 。这是因为N元素所占据的Ti元素比较少,使得更多Ti元素有机会与C元素形成TiC粒子。随着N含量的增加,TiC的曲线趋于水平线,暗示着在780℃以下,TiC的含量也趋于不变。这是因为形成的TiN含量已经趋于饱和,不会占据Ti元素,形成TiC的含量也趋于不变。此图出现的特殊现象 $w_{(N)} = 0.001\%$ 和 0.002% ,并没有因为N元素含量少使得TiC含量增加,反而TiC含量为0。需要进一步研究这种现象的成因。

4 总结

在一定的条件下,钢中的Ti元素含量保持不变,减少钢中的N元素含量,可以降低液析TiN的含量,从而可以减少 $Ti_4C_2S_2$ 的形核位置,使得有害相 $Ti_4C_2S_2$ 含量减少,甚至杜绝此相的生成。当钢中的N元素含量保持不变,增加钢中的Ti元素会使液析TiN含量增加,但增加不明显,TiC相粒子含量会明显增加。因此,在一定条件下,尽量减少钢中的N元素,增加钢中的Ti元素,使得Ti收得率最大,获得更多的有益相TiC,减少有害相,进一步优化材料性能。

参考文献

- [1] Funakawa Y, Shiozaki T, Tomita K *et al.* Development of high strength hot-rolled sheet steel consisting of ferrite and nanometer-sized carbides [J]. Transactions of the Iron & Steel Institute of Japan 2004 44(11): 1945-1951.
- [2] Shanmugam S, Ramisetty N K, Misra R D K *et al.* Microstructure and high strength - toughness combination of a new 700 MPa Nb-microalloyed pipeline steel [J]. Materials Science & Engineering A 2008 478(1): 26-37.
- [3] Noren T M. Columbium as a micro-alloying element in steels and its effect on welding technology [J]. Iron & Steel Industry, 1963.
- [4] Mao Xiping, Sun Xinjun, Kang Yonglin *et al.* Physical metallurgy for the titanium microalloyed strip produced by thin slab casting and rolling process [J]. Acta Metallurgica Sinica 2006 42(10): 1091-1095.
(毛新平, 孙新军, 康永林, 等. 薄板坯连铸连轧Ti微合金化钢的物理冶金学特征 [J]. 金属学报 2006 42(10): 1091-1095.)
- [5] Huo Xiangdong, Xia Jinian, Li Liejun *et al.* Research and development of titanium microalloyed high strength steel [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2017 38(4): 105-112.
(霍向东, 夏继年, 李烈军, 等. 钛微合金化高强度钢的研究与发展 [J]. 钢铁钒钛 2017 38(4): 105-112.)
- [6] Liang Xiaokai, Sun Xinjun, Yong Qilong *et al.* Precipitation of TiC in high Ti steel [J]. Journal of Iron and Steel Research 2016, 28(9): 71-75.
(梁小凯, 孙新军, 雍岐龙, 等. 高钛钢中TiC析出机制 [J]. 钢铁研究学报 2016 28(9): 71-75.)
- [7] Gan Xiaolong, Yue Jiangbo, Du Tao *et al.* Study on strengthening and toughening mechanism of Ti and Nb micro-alloyed steel [J]. Hot Working Technology 2013(22): 89-91.
(甘晓龙, 岳江波, 杜涛, 等. 钛铌微合金化钢强韧化机理研究 [J]. 热加工工艺 2013(22): 89-91.)
- [8] Huo Xiangdong, Mao Xiping, Li Liejun *et al.* Strengthening mechanism of Ti micro-alloyed high strength steel produced by TSCR [J]. Iron and Steel 2007 42(10): 64-67.
(霍向东, 毛新平, 李烈军, 等. 薄板坯连铸连轧生产Ti微合金化钢的强化机理 [J]. 钢铁 2007 42(10): 64-67.)
- [9] Yong W K, Kim J H, Hong S G *et al.* Effects of rolling temperature on the microstructure and mechanical properties of Ti - Mo microalloyed hot-rolled high strength steel [J]. Materials Science & Engineering A 2014 605(605): 244-252.

编辑 杨冬梅