

微合金钢中碳化物在奥氏体和铁素体中的 沉淀析出动力学研究

郑亚旭^{1,2}, 杨 钦¹, 赵紫玉^{3*}, 魏翠虎⁴, 回士旭², 吴康业²

(1. 河北科技大学材料科学与工程学院, 河北省材料近净成形技术重点实验室, 河北 石家庄 050018; 2. 盐城市联鑫钢铁有限公司, 江苏 盐城 224003; 3. 唐山科技职业技术学院, 河北 唐山 063016; 4. 中钢集团邢台机械轧辊有限公司, 河北 唐山 063016)

摘 要:根据多元复合析出相的固溶热力学计算和经典形核长大动力学理论,研究了 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 复合微合金化钢中碳化物在奥氏体 (γ) 和铁素体 (α) 中沉淀析出规律。研究表明,在 γ 区, Ti-Mo 钢中析出相主要为富 Ti 的 (Ti, Mo)C 粒子,在较高温度区间, Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中主要析出富 Ti 富 Nb 的碳化物粒子。在 α 区, Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢中析出相主要为富 Mo 的碳化物粒子, Ti-Nb-Mo-V 钢主要析出富 V 的碳化物粒子。Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 钢中析出相在 γ 中沉淀析出的 PTT 曲线和 NrT 曲线分别呈“C”和反“C”形,而 (Ti, Nb, Mo, V)C 在奥氏体中沉淀析出 NrT 曲线呈反“ε”形,随着温度降低开始析出时间先缩短后延长。(Ti, Nb, Mo, V)C 在高温奥氏体区形核速率最快, (Ti, Nb, Mo)C 次之, (Ti, Mo)C 最慢,且对应形核的最快析出温度依次升高。在铁素体区, (Ti, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo)C 的 PTT 曲线和 NrT 曲线分别呈现“ε”形和反“ε”形。Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在整个铁素体区的形核速率快于 Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢。

关键词:微合金钢; 碳化物; 热力学计算; 析出动力学; PTT 曲线

中图分类号: TF76, TG142.1

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2024)02-0139-10

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2024.02.020

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Study on the precipitation kinetics of carbides in austenite and ferrite of microalloyed steels

Zheng Yaxu^{1,2}, Yang Qin¹, Zhao Ziyu^{3*}, Wei Cuihu⁴, Hui Shixu², Wu Kangye²

(1. School of Material Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Hebei Key Laboratory of Material Near-net Forming Technology, Shijiazhuang 050018, Hebei, China; 2. Yancheng Lianxin Steel Co., Ltd., Yancheng 224003, Jiangsu, China; 3. Tangshan Vocational College of Science and Technology, Tangshan 063016, Hebei, China; 4. Sinosteel Xingtai Machinery & Mill Roll Co., Ltd., Xingtai 054025, Hebei, China)

Abstract: According to the solid solution thermodynamic calculation of the multi-composite precipitated phases and the classical nucleation growth kinetic theory, the deposition and precipitation of carbides in austenite (γ) and ferrite (α) phases in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V composite microalloyed-steels were studied. It is shown that in γ phase, the precipitates in Ti-Mo steel are mainly Ti-enriched (Ti, Mo) C particles. In the higher temperature range, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 国家青年基金(52204341); 国家自然科学基金面上项目(52174311, 52274332); 河北省钢铁联合基金(E2021208006, E2022208068)。

作者简介: 郑亚旭, 1983 年出生, 女, 河北邢台人, 博士, 研究方向: 钢铁材料强韧化, E-mail: zhengyaxu1984@163.com;

*通讯作者: 赵紫玉, 1983 年出生, 女, 河北唐山人, 本科, 讲师, 研究方向: 金属压力加工, E-mail: 281622734@qq.com。

mainly precipitate carbide particles enriched in Ti and Nb. In the ferritic zone, the precipitates in Ti-Mo and Ti-Nb-Mo steels are mainly Mo-enriched carbide particles, while in Ti-Nb-Mo-V steel, V-enriched carbide particles are mainly precipitated. The PTT and NrT curves of the precipitated phases in Ti-Mo and Ti-Nb-Mo steels show "C" and reverse "C" shapes, respectively, while the NrT curves of (Ti, Nb, Mo, V) C precipitated in austenite show reverse shapes "ε". As the temperature decreases, the precipitation time first decreases and then prolongs. The nucleation rate of (Ti, Nb, Mo, V) C is the fastest in the high-temperature austenitic zone, followed by (Ti, Nb, Mo) C, and that of (Ti, Mo) C is the slowest. The corresponding fastest nucleation precipitation temperature increases in sequence. In the ferritic region, the PTT and NrT curves of (Ti, Mo) C and (Ti, Nb, Mo) C are presented "ε" form and reverse "ε" shape, respectively. The nucleation rate of carbides in Ti-Nb-Mo-V steel is faster in the entire ferritic zone than in Ti-Mo and Ti-Nb-Mo steels.

Key words: microalloy steel, carbides, thermodynamic calculation, precipitation kinetics, PTT curves

0 引言

微合金钢作为目前研究广泛且性能优良的材料之一,通过在普通低碳钢中添加微合金元素如 Ti、Nb、Mo、V 等,与钢中的 C、N 形成多元复合的碳氮化物^[1-3],通过合理控制钢中析出相在奥氏体和铁素体中的析出行为,能够改善钢的力学性能^[4-6],并且通过细化钢中晶粒尺寸达到细晶强化的目的^[7],还能通过析出弥散细小的碳化物颗粒起到提高沉淀强化增量的效果^[8-11]。

刘欣^[12]研究了 V 含量的增加对 (Nb, V, Ti)C 析出行为的影响,结果表明,随着 V 含量的增多, (Nb, V, Ti)C 在位错线上的最大形核率温度逐渐降低。倪玲玲^[13]等通过研究 Ti-V 复合微合金钢中沉淀析出的 (Ti, V)C 的 PTT 曲线发现,最快析出鼻子点温度为 960 ~ 980 °C。甘晓龙^[14]研究了 V 对 Ti-Mo 钢中碳化物析出行为的影响,结果表明,在 Ti-Mo 钢中添加 V 使 (Ti, Mo)C 在高温奥氏体区析出的 PTT 曲线向左移动,促进了 (Ti, Mo)C 在高温奥氏体区的沉淀析出,却延迟了 (Ti, Mo)C 在低温奥氏体区的析出。姚娜^[15]和张可^[16]等对多元复合析出相做了热力学及动力学的研究,同时研究了改变

形变储能与形变诱导析出量对钢中碳化物沉淀析出行为的影响。许多学者研究了 Nb-Ti, Ti-Mo 以及 Ti-Mo-V 复合微合金化钢的组织演变和碳化物析出行为^[17-22]。然而,对 Ti-Nb-Mo-V 多元复合微合金钢中碳化物的析出动力学研究较少,并且对不同合金体系碳化物析出行为的对比分析也鲜有报道。

因此,笔者基于经典形核长大理论和 Avrami 方程,建立了微合金钢中 (Ti, Mo)C、(Ti, Nb, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo, V)C 在奥氏体和铁素体中的沉淀析出动力学模型^[20],通过计算 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体和铁素体中的 NrT 和 PTT 曲线研究了沉淀析出动力学,对比了不同合金体系中的碳化物析出行为,系统深入分析了碳化物析出规律,为开发微合金化高强钢提供技术参考和理论指导,为获得良好综合性能的钢材做准备。

1 试验材料与分析方法

1.1 试验材料

设计了三组不同成分的微合金化钢,1[#]钢为 Ti-Mo 钢,2[#]钢是在 Ti-Mo 钢的基础上添加了 0.07% 的 Nb,3[#]钢是在 Ti-Nb-Mo 的基础上添加了 0.25% 的 V,具体成分如表 1 所示。

表 1 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢的主要化学成分
Table 1 Main chemical compositions of Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

编号	钢种	C	Si	Mn	N	Ti	Mo	Nb	V
1 [#]	Ti-Mo	0.07	0.23	1.5	0.003	0.1	0.28	0	0
2 [#]	Ti-Nb-Mo	0.09	0.23	1.5	0.003	0.1	0.28	0.07	0
3 [#]	Ti-Nb-Mo-V	0.11	0.23	1.5	0.003	0.1	0.28	0.07	0.25

1.2 微合金钢中析出相平衡固溶的热力学计算方法
在计算多元复合析出相平衡固溶的热力学之前,

应对固溶析出的理论模型做出相应假设。以 Ti-Nb-Mo-V 钢为例,其中析出的第二相为 (Ti, Nb, Mo,

V)C, 化学式为 $(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$, 1 mol 的 $(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$ 由 x mol TiC、 y mol NbC、 z mol MoC 和 w mol VC 组成, 且 $x+y+z+w=1$ [14,16,23]。

根据多元第二相在钢中平衡固溶的计算方法 [23], 钢中的 Ti、Nb、Mo、V 和 C 元素的固溶量用 [Ti]、[Nb]、[Mo]、[V] 和 [C] 表示, 且符合相应的固溶度积公式, 复合析出相中的 Ti、Nb、Mo、V 和 C 元素的含量保持理想化学配比, 可以得到 (1)~(9):

$$\lg \frac{[\text{Ti}][\text{C}]}{x} = A_1 - \frac{B_1}{T} \quad (1)$$

$$\lg \frac{[\text{Nb}][\text{C}]}{y} = A_2 - \frac{B_2}{T} \quad (2)$$

$$\lg \frac{[\text{Mo}][\text{C}]}{z} = A_3 - \frac{B_3}{T} \quad (3)$$

$$\lg \frac{[\text{V}][\text{C}]}{w} = A_4 - \frac{B_4}{T} \quad (4)$$

$$\frac{\text{Ti} - [\text{Ti}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{x A_{\text{Ti}}}{A_{\text{C}}} \quad (5)$$

$$\frac{\text{Nb} - [\text{Nb}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{y A_{\text{Nb}}}{A_{\text{C}}} \quad (6)$$

$$\frac{\text{Mo} - [\text{Mo}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{z A_{\text{Mo}}}{A_{\text{C}}} \quad (7)$$

$$\frac{\text{V} - [\text{V}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{w A_{\text{V}}}{A_{\text{C}}} \quad (8)$$

$$x + y + z + w = 1 \quad (9)$$

式中, A_1 、 B_1 、 A_2 、 B_2 、 A_3 、 B_3 、 A_4 、 B_4 分别为二元相的固溶度积公式中的相应常数; A_{Ti} 、 A_{Nb} 、 A_{Mo} 、 A_{V} 、 A_{C} 分别为 Ti、Nb、Mo、V 和 C 元素的相对原子质量。联立方程式 (1)~(9), 可以得到在确定的温度 T 时, Ti、Nb、Mo、V、C 元素在基体中的平衡固溶量 [Ti]、[Nb]、[Mo]、[V]、[C] 以及第二相 $(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$ 化学式中的 x 、 y 、 z 、 w 这 9 个未知量 [14,23]。

$(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$ 的体积分数为:

$$f_{(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}} = \{(\text{Ti} - [\text{Ti}]) + (\text{Nb} - [\text{Nb}]) + (\text{Mo} - [\text{Mo}]) + (\text{V} - [\text{V}]) + (\text{C} - [\text{C}])\} \times \frac{d_{\text{Fe}}}{100 \times d_{(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}}} \quad (10)$$

式中, d_{Fe} 为铁的密度, 7.875 g/cm^3 ; $d_{(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}}$ 为第二相 $(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$ 的密度, g/cm^3 , 可利用线性内插法求得。TiC、NbC、MoC 和 VC 的密度分别为 4.944 、 7.803 、 8.774 g/cm^3 和 5.717 g/cm^3 。

1.3 多元复合析出相动力学计算

研究中仅计算了钢中析出相均匀形核和位错形核两种形核机制。以 Ti-Nb-Mo-V 钢为例, 均匀形

核时, 析出相 $(\text{Ti}_x, \text{Nb}_y, \text{Mo}_z, \text{V}_w)\text{C}$ 的体积摩尔自由能变化 (ΔG_V)、临界形核尺寸 (d^*)、临界形核功 (ΔG^*) 如式 (11)~(13) 所示。

$$\Delta G_V = \frac{-19.1446B + 19.1446T[A - \lg([\text{Ti}]^x \cdot [\text{Nb}]^y \cdot [\text{Mo}]^z \cdot [\text{V}]^w \cdot [\text{C}])]}{V_m} \quad (11)$$

$$d^* = -\frac{4\sigma}{\Delta G_V} \quad (12)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} \quad (13)$$

式中, σ 为新相与母相比界面能, J/mol ; V_m 为析出相的摩尔体积, m^3/mol 。Ti、Nb、Mo、V)C 在奥氏体中均匀形核的形核率表达式为:

$$I = K \cdot d^{*2} \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q}{kT}\right) \quad (14)$$

式中, Q 为原子扩散激活能, J/mol ; K 为常数; k 取 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ [23]。

$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 均匀形核的开始析出时间为:

$$\frac{\lg(t_{0.05a})}{\lg(t_{0a})} = \frac{2}{3} \left(-1.28994 - 2\lg d^* + \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{\Delta G^* + 2.5Q}{kT} \right) \quad (15)$$

对于位错线上形核, $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 的临界形核尺寸和临界形核功如式 (16)~(17)。

$$d_d^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} (1 + (1 + \beta)^{\frac{1}{3}}) \quad (16)$$

$$\Delta G_d^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} (1 + \beta)^{\frac{2}{3}} \quad (17)$$

$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 析出相在位错线上形核率 I_d 为 [23]:

$$I_d = K \cdot \pi \rho b^2 d_d^{*2} \exp\left(-\frac{Q_d + \Delta G_d^*}{kT}\right) \quad (18)$$

式中, ρ 为位错密度, 在奥氏体中取 10^{13} m^{-2} , 铁素体中取 10^{14} m^{-2} ; Q_d 约为 $2/3Q$ 。

$(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 在位错线上形核时, 得到其析出相对开始时间为:

$$\frac{\lg(t_{0.05da})}{\lg(t_{0da})} = -1.28994 - 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \cdot \frac{(1 + \beta)^{\frac{2}{3}} \Delta G^* + \frac{5}{3}Q}{kT} \quad (19)$$

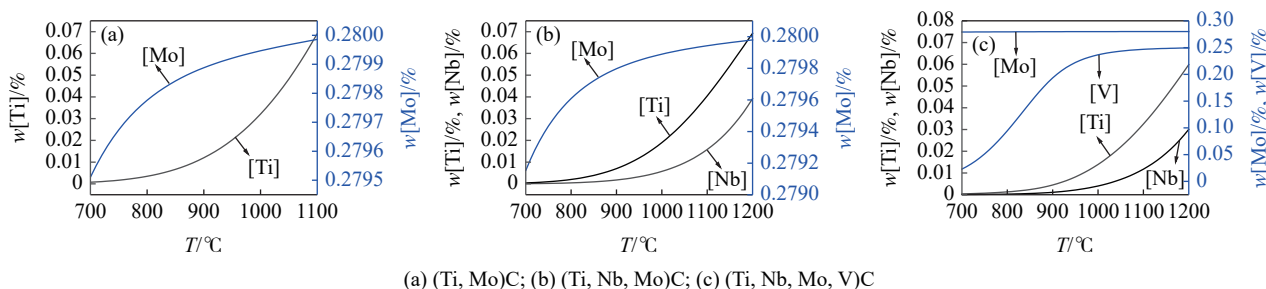
复合微合金钢中碳化物在奥氏体和铁素体中析出热力学和动力学计算所涉及的相关参数如表 2 所示。假设钢的终轧温度为 $880 \text{ }^\circ\text{C}$, 选择 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 下

钢中 Ti、Nb、Mo、V 和 C 的固溶量作为初始成分来计算钢中碳化物在铁素体区的固溶与析出。钢中碳化物在铁素体中以均匀形核和位错形核两种形核机制下的相关计算与上述相同。

表 2 复合微合金钢中碳化物在奥氏体/铁素体中析出动力学的相关参数

Table 2 Parameters related to the precipitation kinetics of carbides in γ/α in composite microalloy steels

析出相	固溶度积	M元素的扩散 激活能/kJ	点阵常数/nm	线胀系数 α/K^{-1}
TiC	γ 2.75-7 000/T	251	0.431 8	7.86×10^{-6}
	α 4.4-9 575/T	248		
NbC	γ 2.96-7 510/T	266.5	0.446 9	7.02×10^{-6}
	α 5.43-10 960/T	252		
MoC	γ 4.251-3 468/T	240	0.427 7	6.88×10^{-6}
	α 6.163-7 583/T	229		
VC	γ 6.72-9 500/T	264	0.418 2	8.29×10^{-6}
	α 4.55-8 300/T	241		



(a) (Ti, Mo)C; (b) (Ti, Nb, Mo)C; (c) (Ti, Nb, Mo, V)C

图 1 温度对 Ti、Mo、Nb 和 V 平衡固溶量的影响

Fig. 1 Effect of temperature on equilibrium solid solution of Ti, Mo, Nb and V

图 2 为 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中的 C 平衡固溶量和在奥氏体中析出相体积分数随温度变化的曲线。由图 2(a) 可知, 随着温度的下降, Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢中 C 的平衡固溶量降低逐渐平缓。由于在高温下 Ti 和 Nb 都将大量析出, 而 Mo 在奥氏体温度区间析出极少, 因此影响 C 的平衡固溶量的主要因素是 Ti 和 Nb。当温度在 950 ~ 1 100 °C 时, Ti-Nb-Mo-V 钢中 C 平衡固溶量变化趋势与其它两组钢相近, 当温度低于 950 °C 时, C 平衡固溶量下降明显加快, 这是由于 V 开始大量析出, 消耗了钢中的 C。由图 2(b) 可知, Ti-Mo 钢与 Ti-Nb-Mo 钢中析出相体积分数随温度变化的规律相近, 均是随着温度的降低其上升趋势逐渐减缓。此时 Ti-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo 钢中 Mo 元素几乎不析出。当温度低于 950 °C 时, 此时钢中 V 与 C 极易生成 VC, VC 的大量析出导致 Ti-Nb-Mo-V 钢中的析出

2 结果与分析

2.1 钢中碳化物在奥氏体中的固溶析出

图 1 是 Ti-Mo 钢, Ti-Nb-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo-V 钢中 [Ti], [Mo], [Nb] 和 [V] 随温度变化的曲线。从图 1 可以得到三组钢中 [Ti] 和 [Mo] 变化规律一致, 随着温度的降低, 钢中 Ti 的平衡固溶量逐渐降低, 当温度低于 700 °C 时, 钢中 Ti 的平衡固溶量趋近于零, 图中 Mo 元素固溶量的变化范围在 0.279% ~ 0.28%, 不如 Ti, Nb 的变化明显, 因此 Mo 元素在奥氏体中析出极少。在 Ti-Nb-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo-V 钢中, Nb 元素的平衡固溶量也随着加热温度的降低而呈现递减的趋势, 结果如图 1 (b)、(c) 所示。在 950 ~ 1 100 °C 范围内, Ti-Nb-Mo-V 钢中 V 的平衡固溶量降低速率明显小于 Ti 和 Nb。当温度低于 900 °C 时, V 固溶量的降低速率明显加快。

相体积分数明显高于 Ti-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo 钢^[14]。

图 3 为 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中析出碳化物的化学式系数随温度变化的曲线。由图 3(a) 可知, Ti-Mo 钢中 Mo 元素占比极低, 此时在奥氏体中析出的碳化物主要是富 Ti 的 (Ti, Mo)C 粒子。图 3(b) 中 Ti-Nb-Mo 钢的碳化物中 Ti 所占的比重最大, 其次是 Nb 元素, 钢中的 Mo 所占的比例很低, Ti-Nb-Mo 钢中主要析出富 Ti 富 Nb 的碳化物粒子。随着温度的降低, Ti-Nb-Mo-V 钢碳化物中 Ti 所占比随着温度的降低呈现先升高后降低的趋势, Nb 占比逐渐降低, 而 V 所占比逐渐增加。当温度高于 900 °C 时, Ti-Nb-Mo-V 钢中主要是富 Ti 和富 Nb 的碳化物粒子, 当温度低于 860 °C 时, 析出碳化物中 V 所占的比例明显高于 Ti 和 Nb, 此时钢中主要是富 V 的 (Ti, Nb, Mo, V)C 粒子, 另外 Mo 元素所占比极低, 结果如图 3(c) 所示。

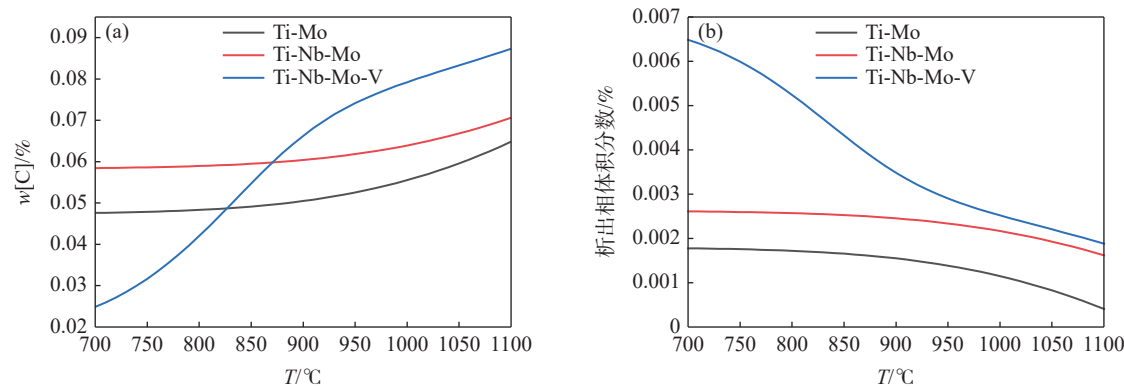


图 2 温度对钢中 C 平衡固溶量 (a) 和奥氏体中析出相体积分数 (b) 的影响

Fig. 2 Effect of temperature on C equilibrium solid solution in steel (a) and volume fraction of the precipitated phases in austenite (b)

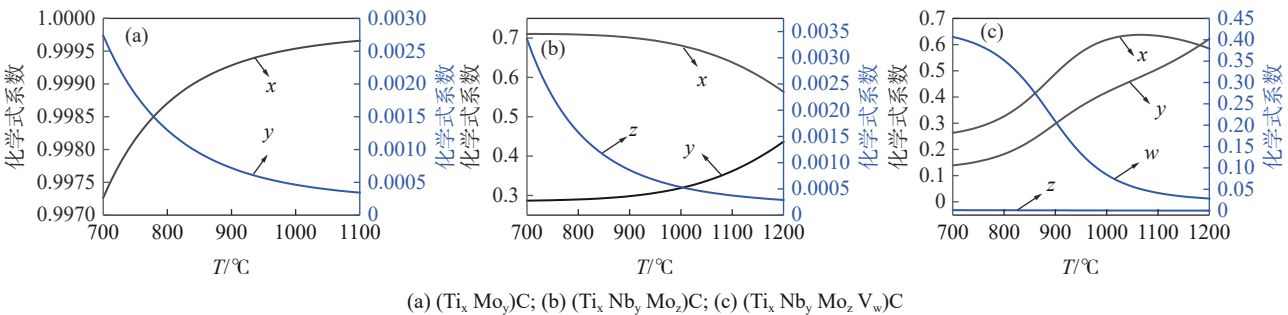


图 3 化学式系数随温度变化的曲线

Fig. 3 A curve of chemical formula coefficient as a function of temperature

2.2 钢中碳化物在奥氏体中析出动力学

表 3 为 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中均匀形核的形核参量, 为了直观比较, 将表 3 的数据绘成图 4。由图 4 可知, 均匀形核时, Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢中析出相在奥氏体中的 NrT 曲线呈现反“C”形, PTT 曲线呈“C”形。Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢中碳化物沉淀析出的 NrT 曲线和 PTT 曲线均存在交点, 当温度高于 790 $^\circ\text{C}$ 时, 在 Ti-Mo 钢中添加 Nb 元素, 使 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$ 的 NrT 曲线向右上方移动。当温度高于 810 $^\circ\text{C}$ 时, $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{C}$ 的形核速率快于 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$, 说明 Nb 元素的加入促进了 Ti-Mo 钢中碳化物的析出, 当温度低于 810 $^\circ\text{C}$ 时, 在 Ti-Mo 钢中添加 Nb 却延迟了 $(\text{Ti}, \text{Mo})\text{C}$ 的析出。Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中沉淀析出的 NrT 曲线呈反“ε”形。由于 TiC 和 NbC 与 VC 在 γ 区的固溶度积相比相差较大, 当温度高于 900 $^\circ\text{C}$ 时, Ti-Nb-Mo-V 钢中主要是富 Ti 和富 Nb 的碳化物粒子。当温度低于 900 $^\circ\text{C}$, Ti-Nb-Mo-V 钢中 V 元素析出加快, V 所占的比例迅速升高, 这将导致 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 的形核率呈现先增大后减小再增大的趋势。从图 4 (b) 可以看出, 随着温度的降

低, $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 在奥氏体中均匀形核的开始析出时间呈现先缩短后延长的趋势。Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中均匀形核的最快析出温度依次升高, 分别为 840、930 $^\circ\text{C}$ 和 990 $^\circ\text{C}$ 。当温度高于 900 $^\circ\text{C}$ 时, $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{V})\text{C}$ 的形核速率快于 $(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Mo})\text{C}$ 。

表 3 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中均匀形核的形核参量

Table 3 Uniform nucleation parameters of carbides in austenite in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

$T/^\circ\text{C}$	Ti-Mo		Ti-Nb-Mo		Ti-Nb-Mo-V	
	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ a}}/t_{0\text{ a}})$	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ a}}/t_{0\text{ a}})$	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ a}}/t_{0\text{ a}})$
700	-20.79	26.49	-21.50	27.20	-20.55	26.85
750	-20.56	25.68	-20.92	26.14	-20.63	26.21
800	-20.67	25.15	-20.53	25.27	-20.87	25.72
850	-21.28	25.01	-20.38	24.62	-20.89	25.13
900	-22.72	25.47	-20.53	24.22	-20.50	24.31
950	-25.85	27.10	-21.13	24.16	-20.25	23.63
1 000	-33.14	31.54	-22.45	24.61	-20.66	23.45
1 050	-55.11	45.80	-25.09	25.99	-22.02	23.96
1 100	-194.45	138.33	-30.60	29.31	-25.04	25.61

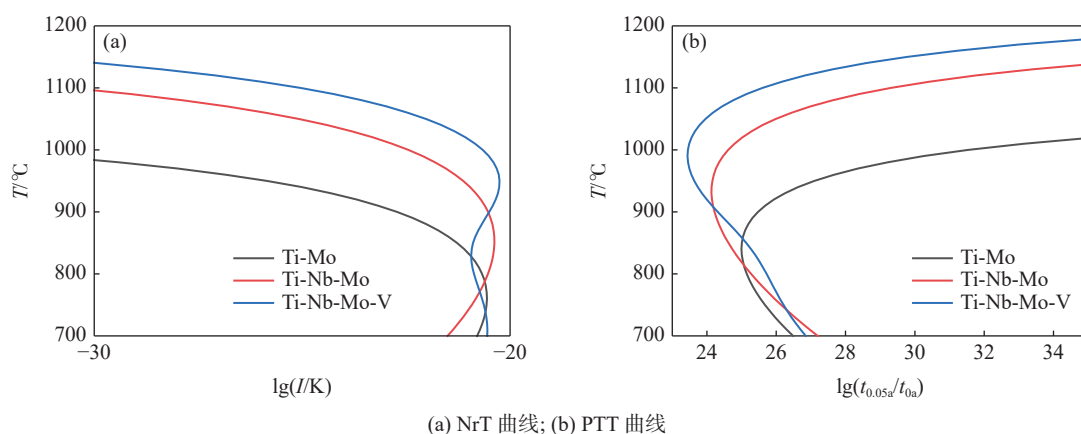


图 4 钢中碳化物在奥氏体中均匀形核的 NrT 曲线和 PTT 曲线
Fig. 4 (a) NrT and (b) PTT curves of uniform nucleation of carbides in austenite in steels

表 4 为 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中位错线上形核的形核数据。将表 4 的数据绘成图 5。由图 5 可知, 三组钢中析出相在奥氏体位错线上形核的 NrT 曲线和 PTT 形状与均匀形核方式相似。当温度高于 860 °C 时, Nb 元素的添加能促进 Ti-Mo 钢中碳化物的析出, 当温度高于 890 °C 时, 同一温度下, (Ti, Nb, Mo, V)C 在位错线上形核速率快于 (Ti, Nb, Mo)C 和 (Ti, Mo)C。Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中位错线上形核的 PTT 曲线的鼻子点温度分别为 840、920 °C 和 980 °C。微合金钢中碳化物在位错线上形核的相对形核率比均匀形核要大 5 个数量级左右。另外位错形核的相对析出时间要比均匀形核快大约 4 个数量级。由此说明奥氏体中微合金钢中的析出相的形核方式主要以在位错线上形核为主。

表 4 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中位错线上形核的计算结果

Table 4 Calculation results of carbide nucleation in austenite dislocation line in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

T/ °C	Ti-Mo		Ti-Nb-Mo		Ti-Nb-Mo-V	
	$\lg(I/K)_d$	$\lg(t_{0.05 da}/t_{0 da})$	$\lg(I/K)_d$	$\lg(t_{0.05 da}/t_{0 da})$	$\lg(I/K)_d$	$\lg(t_{0.05 da}/t_{0 da})$
700	-15.90	22.41	-16.43	23.19	-16.08	23.13
750	-15.71	21.57	-16.17	22.25	-15.90	22.24
800	-15.74	21.00	-16.01	21.49	-15.95	21.65
850	-16.09	20.80	-16.00	20.93	-16.06	21.15
900	-17.03	21.25	-16.19	20.61	-16.03	20.57
950	-19.22	22.98	-16.70	20.66	-16.10	20.12
1 000	-24.71	28.05	-17.74	21.28	-16.56	20.13
1 050	-42.61	45.56	-19.83	22.98	-17.68	20.85
1 100	-167.31	169.90	-24.29	27.09	-20.10	22.90

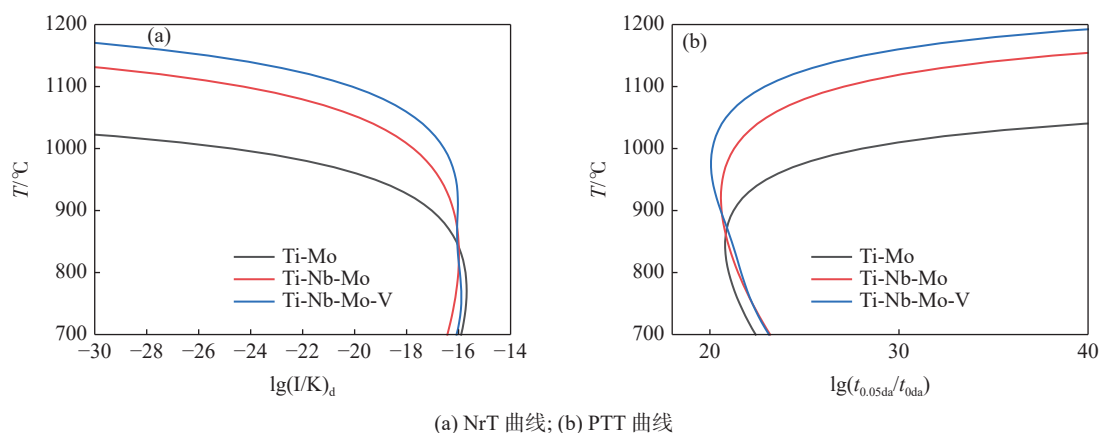


图 5 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中碳化物在奥氏体中位错线上形核的 NrT 曲线和 PTT 曲线
Fig. 5 (a) NrT curves and (b) PTT curves of carbides nucleated in austenite dislocation lines in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

2.3 钢中碳化物在铁素体中的固溶析出

从图6可知,三组试验钢中Ti的平衡固溶量变化都很小,且趋近于零,这表明三组钢中的Ti在奥氏体中已基本完全析出。Ti-Nb-Mo钢和Ti-Nb-Mo-V钢中的Nb元素变化规律类似,可以看到Nb元素的固溶量极少,此时Nb元素也基本全部析出,结果如图6(b)和图6(c)所示。Ti-Mo钢和Ti-Nb-Mo钢中的Mo和C元素在铁素体区的平衡固溶量变化规律一致,并且当温度在700℃以上时,Mo元素处于固溶态,当温度在500~700℃范围内,Mo元素的固溶量迅速减少,并以MoC的形式沉淀析出。从图6(c)可以看出,Ti-Nb-Mo-V钢中的Mo元素的固溶量随温度的降低逐渐减少,当温度低于700℃时,Mo元素固溶量减少的速率明显小于Ti-Mo和Ti-Nb-Mo钢,这是由于温度在700~800℃范围时,钢中V元素固溶量迅速降低,钢中V与C亲和力

较强,易形成VC,消耗掉了C,从而导致Mo元素析出速率减缓^[14]。

图7是温度对化学式系数的影响曲线,从图7(a)可以看出,当温度在500~635℃范围内,y值所对应的Mo元素所占比在85%以上,说明此时Ti-Mo钢中主要析出富Mo的为(Ti,Mo)C粒子。图7(b)中Ti与Mo所占比与图7(a)情况相近,Nb元素所占比在670~770℃范围内急剧下降,但相较于Ti和Mo的所占比,Nb的所占比很低。温度低于650℃时,Ti-Nb-Mo钢中主要析出富Mo的为(Ti,Nb,Mo)C粒子。图7(c)中Ti,Nb的所占比虽有变化,但数值极小,Mo元素所占比随着温度的降低而逐渐升高,这也符合图6(c)中Mo元素的固溶量的变化。Ti-Nb-Mo-V钢析出相中V的所占比随温度的降低而缓慢下降,但V的所占比最大,此时钢中主要析出为富V的(Ti,Nb,Mo,V)C粒子。

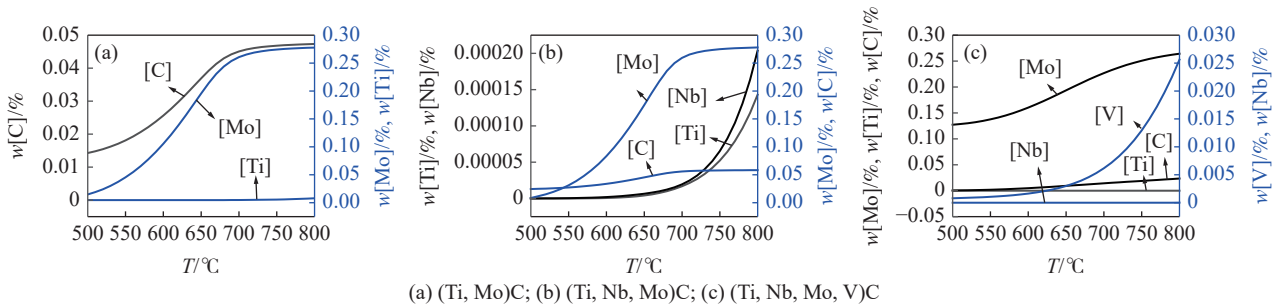


图6 铁素体区加热温度对Ti-Mo、Ti-Nb-Mo和Ti-Nb-Mo-V钢中微合金元素平衡固溶量的影响

Fig. 6 Effect of heating temperature of ferritic zone on the equilibrium solid solution of microalloying elements in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

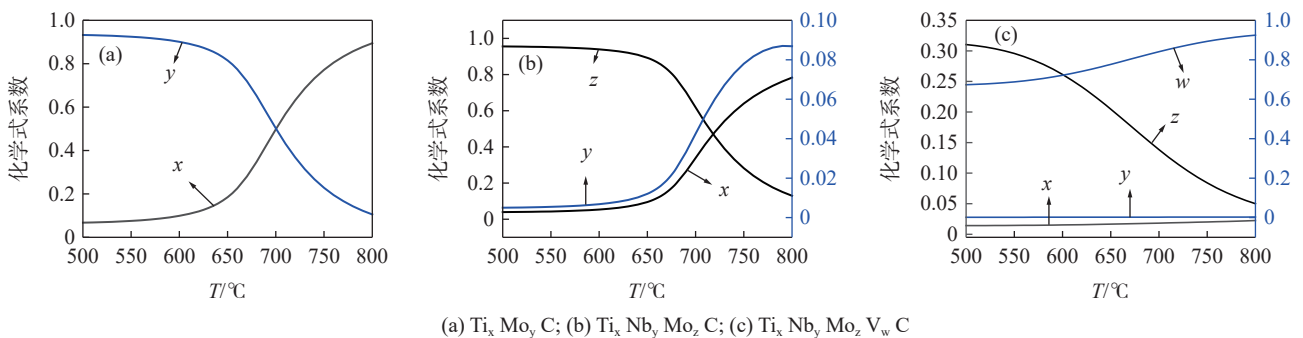


图7 温度对化学式系数的影响

Fig. 7 Effect of temperature on chemical formula coefficients

图8是Ti-Mo、Ti-Nb-Mo和Ti-Nb-Mo-V钢中铁素体区析出的MC相体积分数随温度的变化曲线。随着温度的降低,Ti-Mo、Ti-Nb-Mo和Ti-Nb-Mo-V钢中析出相体积分数均呈现上升的趋势。在525~650℃范围内,相同温度下Ti-Nb-Mo钢中析

出相的析出体积分数略高于Ti-Mo钢,而Ti-Nb-Mo-V钢中析出相的体积分数明显高于Ti-Mo和Ti-Nb-Mo钢,这表明Ti-Nb-Mo-V钢在铁素体区析出的碳化物所产生的沉淀强化增量明显提高。

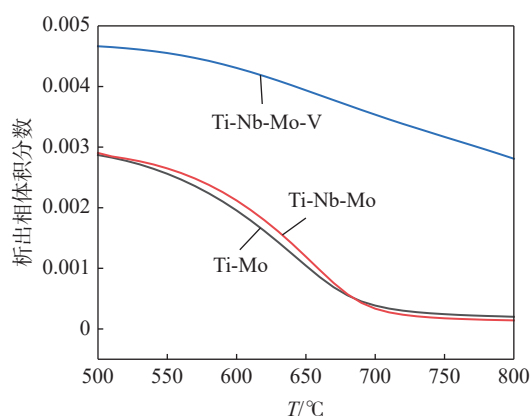


图8 铁素体区温度对 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中析出相体积分数的影响

Fig. 8 Effect of ferritic zone temperature on volume fraction of precipitated phases in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

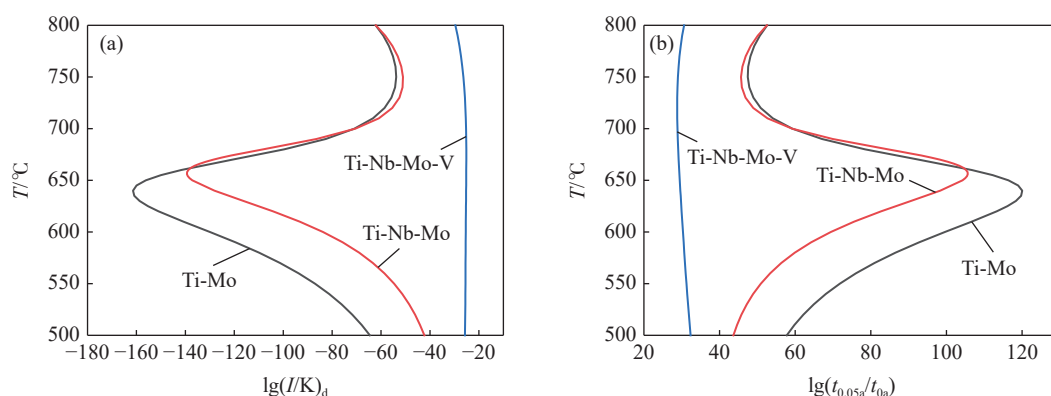
2.4 钢中碳化物在铁素体中的析出动力学

表5为钢中碳化物在铁素体区均匀形核时的形核参量,图9是根据表5的数据绘制的钢中碳化物在铁素体均匀形核的NrT曲线和PTT曲线。由图9可知,随着温度的降低,Ti-Mo钢和Ti-Nb-Mo钢中析出相的形核率呈现先增加后减小再增加的趋势,与其相对应的开始析出时间呈现先缩短后延长再缩短的趋势。主要原因是当温度高于700℃时,两组钢中的Mo元素大多处于固溶态,此时钢中主要为富Ti的(Ti, Mo)C粒子和富Nb富Ti的(Ti, Nb, Mo)C的粒子。随着温度的降低,Ti-Mo和Ti-Nb-Mo钢中的Ti的固溶量逐渐降低,最后近乎为零。

当温度低于650℃时,Ti-Mo和Ti-Nb-Mo钢中Mo元素析出迅速,从而使曲线呈“ε”形。由于Nb元素析出,使(Ti, Nb, Mo)C的形核速率较(Ti, Mo)C有所加快。与Ti-Mo和Ti-Nb-Mo钢相比,Ti-Nb-Mo-V钢在铁素体区主要析出富V的碳化物粒子,V在铁素体中析出的相对温度相对较高,另外V消耗掉了钢中的C,使Mo析出减少,从而使PTT曲线呈“C”形。在铁素体区,Ti-Mo钢和Ti-Nb-Mo钢主要析出富Mo的(Ti, Mo)C和(Ti, Nb, Mo)C粒子,而Ti-Nb-Mo-V钢中不仅有较多的Mo元素析出,更有大量的V元素析出,从而导致富V的(Ti, Nb, Mo, V)C形核速率明显快于(Ti, Mo)C和(Ti, Nb, Mo)C。

表5 试验钢中碳化物在铁素体中均匀形核的计算结果
Table 5 Calculation results of uniform nucleation of carbides in ferrite in experimental steels

T/°C	Ti-Mo		Ti-Nb-Mo		Ti-Nb-Mo-V	
	lg(I/K)	lg($t_{0.05a}/t_{0a}$)	lg(I/K)	lg($t_{0.05a}/t_{0a}$)	lg(I/K)	lg($t_{0.05a}/t_{0a}$)
500	-64.57	57.76	-43.81	44.65	-25.71	32.34
550	-87.03	71.80	-54.66	50.90	-25.51	31.24
600	-129.97	99.61	-83.74	69.41	-25.38	30.31
650	-156.16	116.42	-137.18	104.27	-25.20	29.46
700	-70.89	59.21	-70.52	59.20	-25.27	28.85
750	-53.80	47.46	-51.04	45.66	-26.36	28.99
800	-62.22	52.60	-62.15	52.53	-29.61	30.60



(a) NrT 曲线; (b) PTT 曲线

图9 试验钢中析出相在铁素体中均匀形核的的NrT曲线和PTT曲线

Fig. 9 NrT and PTT curves of uniform nucleation of the precipitated phases in ferrite in experimental steels

表6为Ti-Mo、Ti-Nb-Mo和Ti-Nb-Mo-V钢中碳化物在铁素体中位错线上形核的计算结果。将表6的数据绘成图10。从图10看出,(Ti, Mo)C和(Ti, Nb, Mo)C在铁素体中位错线上的析出规律

与图9一致,但碳化物沉淀析出孕育时间明显缩短。Ti-Nb-Mo-V钢中碳化物的开始析出时间随着温度的升高单调递减,温度越高形核速率越快。其中(Ti, Nb, Mo, V)C的相对形核率随温度的降低而减小^[14]。

表 6 试验钢中碳化物在铁素体中位错线上形核的计算结果
Table 6 Calculation results of carbide nucleation in ferrite dislocation in experimental steels

$T/^\circ\text{C}$	Ti-Mo		Ti-Nb-Mo		Ti-Nb-Mo-V	
	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ s}}/t_{0\text{ a}})$	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ s}}/t_{0\text{ a}})$	$\lg(I/K)$	$\lg(t_{0.05\text{ s}}/t_{0\text{ a}})$
500	-31.79	41.50	-18.37	28.80	-16.158 9	26.34
550	-47.79	56.56	-23.77	33.21	-15.440 1	24.65
600	-81.13	89.09	-42.06	50.63	-14.808 2	23.18
650	-103.85	111.15	-81.54	89.34	-14.253 8	21.90
700	-40.7	47.64	-37.35	44.52	-13.749 1	20.74
750	-30.17	36.75	-27.27	33.88	-13.254 6	19.65
800	-36.86	42.97	-36.17	42.25	-12.744 9	18.59

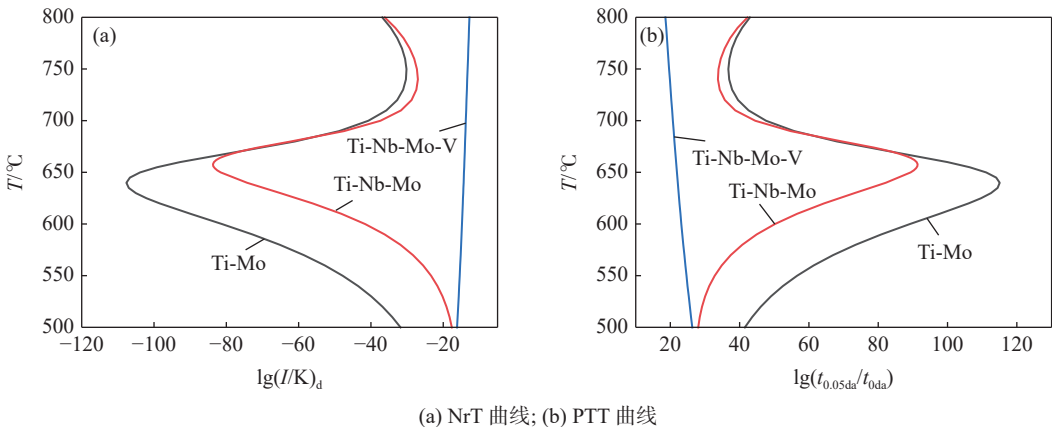


图 10 Ti-Mo、Ti-Nb-Mo 和 Ti-Nb-Mo-V 钢中析出相在铁素体中位错线上形核的 NrT 曲线和 PTT 曲线

Fig. 10 NrT curves and PTT curves of the precipitated phases nucleation on dislocations in ferrite in Ti-Mo, Ti-Nb-Mo and Ti-Nb-Mo-V steels

3 结论

1)在奥氏体区, Ti-Mo 钢主要析出富 Ti 的 (Ti, Mo)C 的粒子, 在较高温度区间, Ti-Nb-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo-V 钢中主要是富 Ti 富 Nb 的 (Ti, Nb, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo, V)C 粒子。温度低于 650 $^\circ\text{C}$ 时, Ti-Mo 和 Ti-Nb-Mo 钢中主要析出富 Mo 的 (Ti, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo)C 粒子。温度低于 850 $^\circ\text{C}$ 时, Ti-Nb-Mo-V 钢中主要析出富 V 的 (Ti, Nb, Mo, V)C 粒子。

2)无论是均匀形核还是位错形核, (Ti, Mo)C、(Ti, Nb, Mo)C 在奥氏体中的 NrT 和 PTT 曲线分别呈反“C”形和“C”形, 在铁素体中沉淀析出的 NrT 和 PTT 曲线分别呈反“ε”形和“ε”形。(Ti, Nb, Mo, V)C 在奥氏体中沉淀析出的 NrT 曲线呈反“ε”形,

随着温度的降低, 开始析出时间先缩短后延长; 在铁素体中均匀形核的 NrT 和 PTT 曲线分别呈反“C”形和“C”形, 在位错形线上形核的速率随温度升高单调递增。

3)在奥氏体区, 当温度高于 860 $^\circ\text{C}$ 时, Nb 元素的添加促进了 Ti-Mo 钢中碳化物 (Ti, Mo)C 的析出。温度高于 890 $^\circ\text{C}$ 时, 在 Ti-Nb-Mo 钢中添加 V 使 (Ti, Nb, Mo, V)C 形核孕育时间缩短。计算表明 (Ti, Mo)C、(Ti, Nb, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo, V)C 在奥氏体中 PTT 曲线对应的鼻子点温度分别在 840、920 $^\circ\text{C}$ 和 980 $^\circ\text{C}$ 左右。在铁素体区, V 的加入使 (Ti, Mo)C 和 (Ti, Nb, Mo)C 的开始析出时间缩短, 形核率增大, 显著促进了 Ti-Mo 钢和 Ti-Nb-Mo 钢中碳化物的析出。

参考文献

[1] Chen Zihao, Zhang Ke, Fu Xibin, *et al.* Effect of V content on microstructure and mechanical properties of Ti-V composite microalloy steel[J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2021, 21(7): 827–835.
(陈子豪, 张可, 付锡彬, 等. V 含量对 Ti-V 复合微合金钢组织和力学性能的影响[J]. *过程工程学报*, 2021, 21(7): 827–835.)

[2] Zhou Dan, Chai Xiyang, Liang Fengrui, *et al.* Effects of V, V-N and V-Nb microalloying on microstructure and properties of high-strength ship plate steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2019, 44(6): 60–64.
(周丹, 柴希阳, 梁丰瑞, 等. V、V-N 与 V-Nb 微合金化对高强船板钢组织与性能的影响[J]. *金属热处理*, 2019, 44(6): 60–64.)

- [3] Li Jing, Yuan Shaoqiang, Chu Xiangzhi. Dissolution behavior of the second phase in Nb-Ti microalloy steel[J]. Foundry Technology, 2017, 38(9): 2087–2089, 2095.
(李敬, 苑少强, 褚祥治. Nb-Ti微合金钢中第二相的溶解行为[J]. 铸造技术, 2017, 38(9): 2087–2089, 2095.)
- [4] Zheng Y X, Wang Q, Zhu L G, *et al.* Microstructure evolution and carbide precipitation behavior of microalloyed TS800TB steel during hot rolling and coiling processes[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2022, 840: 142902.
- [5] Zheng Y X, Shen W, Zhu L G, *et al.* Effects of composition and strain rate on hot ductility of Cr-Mo-alloy steel in the two-phase region[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2021, 40(1): 228–240.
- [6] Zheng Y X, Wang F M, Chang R. Effect of compound addition of Nb-B on hot ductility of Cr-Mo alloy steel[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2018, 715: 194–204.
- [7] Zhang D Q, Liu G, Zhang K, *et al.* Effect of Nb microalloying on microstructure evolution and mechanical properties in low carbon medium manganese steel[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2021, 824: 1–13.
- [8] Zhang K, Wang H, Sun X J, *et al.* Precipitation behavior and microstructural evolution of ferritic Ti-V-Mo complex microalloyed steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2018, 31(9): 9.
- [9] Nidhi Bansal G, Atul G, Mohit B. Effect of cold work, ageing on hardness and ultimate tensile strength of microalloyed steel[J]. *Key Engineering Materials*, 2022, 6671: 116–123.
- [10] Liu H L, Yang B, Chen Y, *et al.* Precipitation law of vanadium in microalloyed steel and its performance influencing factors[J]. *Materials*, 2022, 15(22): 8146–8146.
- [11] Pravendra Pratap S, Sadhan G, Suhrit M. Strengthening behaviour and failure analysis of hot-rolled Nb+V microalloyed steel processed at various coiling temperatures[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2022, 859: 144210.
- [12] Liu Xin. Effect of vanadium content on precipitation behavior and microstructure properties of Nb-V-Ti microalloy steel[D]. Shengyang: Northeastern University, 2019.
(刘欣. 钒含量对Nb-V-Ti微合金钢析出行为及组织性能的影响[D]. 沈阳: 东北大学, 2019.)
- [13] Ni Lingling, Zhang Ke, Yuan Wenyang, *et al.* Effect of austenite deformation temperature on precipitation kinetics, microstructure and hardness of Ti-V composite microalloy steel[J]. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 2021, 12(6): 64–71.
(倪玲玲, 张可, 袁文洋, 等. 奥氏体变形温度对Ti-V复合微合金钢析出动力学及组织和硬度的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2021, 12(6): 64–71.)
- [14] Gan Xiaolong. Study on the effect of V on the second phase precipitation behavior and microstructure properties of Ti-Mo microalloy steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2019.
(甘晓龙. V对Ti-Mo微合金钢第二相析出行为及组织性能的影响研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2019.)
- [15] Yao Na, Xing Chao. Precipitation kinetics of composite carbides in Nb-Ti-V-Mo microalloy steel[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2022, 43(4): 142–149.
(姚娜, 兴超. Nb-Ti-V-Mo微合金钢中复合碳化物的析出动力学[J]. 钢铁钒钛, 2022, 43(4): 142–149.)
- [16] Zhang Ke, Sun Xinjun, Zhang Mingya, *et al.* Kinetics of precipitation and precipitation of (Ti, V, Mo)C in γ/α in Ti-V-Mo composite microalloy steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2018, 54(8): 1122–1130.
(张可, 孙新军, 张明亚, 等. Ti-V-Mo复合微合金钢中(Ti, V, Mo)C在 γ/α 中沉淀析出的动力学[J]. 金属学报, 2018, 54(8): 1122–1130.)
- [17] Yang Hailin. Study on the toughening mechanism and microstructure properties of Ti-Nb microalloyed high-strength steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2021.
(杨海林. Ti-Nb微合金化高强度钢强韧化机理及组织性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2021.)
- [18] Bu Fanzheng, Wang Yubin, Zheng Lianhui, *et al.* Nanocarbide precipitation behavior during tempering of Ti-Mo microalloy steel[J]. *Journal of Iron and Steel Research*, 2018, 30(11): 928–934.
(卜凡征, 王玉斌, 郑连辉, 等. Ti-Mo微合金钢回火过程中纳米碳化物析出行为[J]. 钢铁研究学报, 2018, 30(11): 928–934.)
- [19] Liu Xiang, Du Qunli, Li Xin. Effect of heating process on austenitic grain growth of Nb-Ti microalloy steel[J]. *Iron and Steel*, 2019, 54(9): 116–120, 131.
(刘祥, 杜群力, 李新. 加热工艺对Nb-Ti微合金钢奥氏体晶粒长大的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(9): 116–120, 131.)
- [20] Yi Hang. Study on second phase precipitation behavior and microstructure properties in Ti-Mo-V composite microalloy steel[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2020.
(易航. Ti-Mo-V复合微合金钢中第二相析出行为及组织性能研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2020.)
- [21] Yu Yinjun, Zhao Shiyu, Zhang Ke, *et al.* Effect of isothermal cooling time on microstructure transformation and hardness of Ti-V-Mo composite microalloy steel[J]. *Heat Treatment of Metals*, 2021, 46(6): 95–101.
(于银俊, 赵时雨, 张可, 等. 温冷却时间对Ti-V-Mo复合微合金钢组织转变及硬度的影响[J]. 金属热处理, 2021, 46(6): 95–101.)
- [22] Han Rong. Study on strengthening mechanism of Ti-V-Mo composite microalloy thermoformed automotive steel[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2022.
(韩荣. Ti-V-Mo复合微合金化温成形汽车钢的强化机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2022.)
- [23] Yong Qilong. Secondary phases in steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.)