V-N 微合金钢在低温区动态析出行为

崔辰硕[1]，高彩茹[1]，杨雄飞[2]，杜林秀[1]，陈宇轩[1]

(1. 东北大学轧制技术及连轧自动化国家重点实验室，辽宁 沈阳 110819; 2. 攀钢集团研究院有限公司，四川 攀枝花 617000)

摘　要: 低碳钢由于碳含量较低，可以减轻碳对钢韧性的不利影响。低碳钢通过控轧控冷工艺得到含高位错密度的贝氏体组织，可以实现相变强化。但单纯依靠一种强化手段其强化效果有限。为进一步提升性能，希望在贝氏体相变强化基础上，引入析出强化机制。通过热模拟试验，结合透射电镜观察，研究了高 N 含钒微合金钢在贝氏体区的析出行为，得出了不同温度、不同时间下析出体积分数的具体数值、强化贡献量及最佳析出温度，为 V-N 贝氏体钢开发提供有价值的参考。

关键词: 钒; 高 N 钢; 微合金钢; 析出行为; 贝氏体

中图分类号: TF841.3，TF704.2　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004-7638(2015)06-0037-07

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.008

Dynamic Precipitation Behavior of V-N Microalloyed Steel in Low Temperature Region

Cui Chenshuo[1], Gao Cairu[1], Yang Xiongfei[2], Du Linxiu[1], Chen Yuxuan[1]

(1. The State Key Laboratory of Rolling and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, Liaoning, China; 2. Pangang Group Research Institute Co., Ltd., Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: The adverse effect of carbon on the toughness of steel can be reduced in low carbon steel. Through controlled rolling and cooling, high dislocation density of bainite organization was obtained in low carbon steel, and phase transformation strengthening can be achieved. However, single reinforcement method has its limitations. It is necessary to introduce precipitation strengthening on the basis of bainite phase transformation strengthening. The precipitation behavior of high-nitrogen vanadium micro-alloyed steel in bainite region was investigated by thermal simulation experiment and TEM. The specific values of precipitation volume fraction at different temperatures and time, and the enhancing contribution amount and the optimum precipitation temperature were obtained. It provides valuable reference for the development of V-N bainitic steel.

Key words: vanadium, high nitrogen steel, microalloyed steel, precipitate behavior, bainite

0　引言

低碳贝氏体钢是一类高强度、高韧性、多用途新型钢种，随着社会经济与现代冶金技术的快速发展得到了广泛应用。且不断进步的控制析出技术，使得低碳贝氏体钢性能得到了迅速提升[1-3]，但贝氏体硬相组织提升强度的同时，无法有效保证韧性、塑性等综合力学性能[4]。而对于 V、Ti、Nb 等微合金元素在钢中能够形成碳氮化物粒子，通过钉扎晶界等，有效阻止奥氏体再结晶，细化铁素体晶粒。因此，利用微合金化在保持低碳钢韧性的前提下，有效提高钢材强度、节约能源、降低成本[5-6]。此外，增 N 能促进固溶状态微合金元素析出，利用相间沉淀析出或弥散析出[7-8]，充分发挥析出强化效果，进一

收稿日期: 2015-09-23

步细化晶粒。在贝氏体相变强化的基础上，加入微合金元素引入析出强化，从理论上来说可实现综合性能的进一步提高。尤其是考虑到低温贝氏体区析出时，析出物粒径更小，有更好的析出强化效果且对韧性影响较小[9]。但是目前，在低温贝氏体中的析出行为机理报道甚少，系统地进行贝氏体区中析出物的定量分析及动力学研究更加匮乏，限制了 V 微合金化应用。笔者对一种高 N 含钒微合金钢低温析出行为进行了系统的研究，给出了定量研究结果。

1 试验材料及方法

试验材料为氮含量不同的两种 V-N 微合金钢，化学成分如表 1 所示。

表 1 试验钢的化学成分(质量分数)

Table 1 Chemical compositions of tested steel (mass fraction) %

C	Si	Mn	N	S	P	V	Al
0.12	0.15	1.53	0.011	0.003	0.01	0.09	0.03
0.12	0.17	1.56	0.021	0.002	0.01	0.09	0.03

将 Ø8 mm×15 mm 圆柱形试样以 20 ℃/s 加热到1 150 ℃，保温 3 min，再以 10 ℃/s 冷至 950 ℃，以应变速率 1 s^{-1}，应变量 6 mm 进行变形，变形前后均保温 5 s，之后以 20 ℃/s 冷却至 700、600、500 ℃，分别保温 5、20、40 min，并以 30 ℃/s 冷却至室温。试验工艺如图 1 所示。

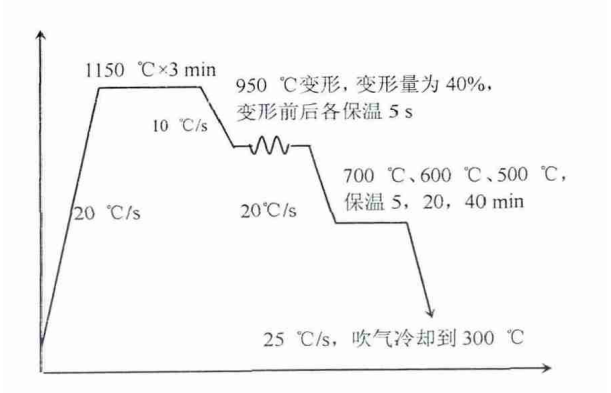


图 1 贝氏体区等温析出行为工艺

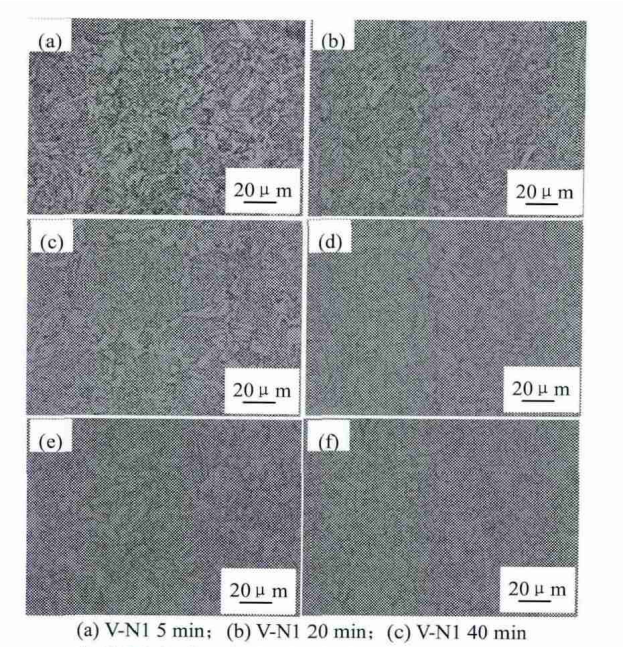
Fig. 1 Illustration of process for V(C, N) isothermal precipitation in bainite region

热模拟试验后，制取的金相试样在 Leica DM 2500M 光学显微镜下观察显微组织，并测定维氏硬度 HV。透射试样在 FEI G2F20 场发射透射电镜上进行分析和观察。

2 试验结果及讨论

2.1 不同温度下组织

图 2 为 V-N1 和 V-N2 钢在 500 ℃下分别保温 5 min、20 min 和 40 min 的金相组织。从图 2(a) ~ (c) 可看出 V-N1 钢在 500 ℃保温时，基体组织为铁素体+粒状贝氏体；且保温不同时间组织未产生明显变化，说明在保温 5 min 时贝氏体转变已经基本完成，贝氏体组织比例达到 70%。从图 2(d) ~ (f) 中可以看出在 500 ℃时 V-N2 钢金相组织为铁素体+粒状贝氏体，贝氏体比例进一步提高达到 80%，同时随着保温时间的延长，组织也没有出现显著变化，表明保温 5 min 时贝氏体转变已基本完成。

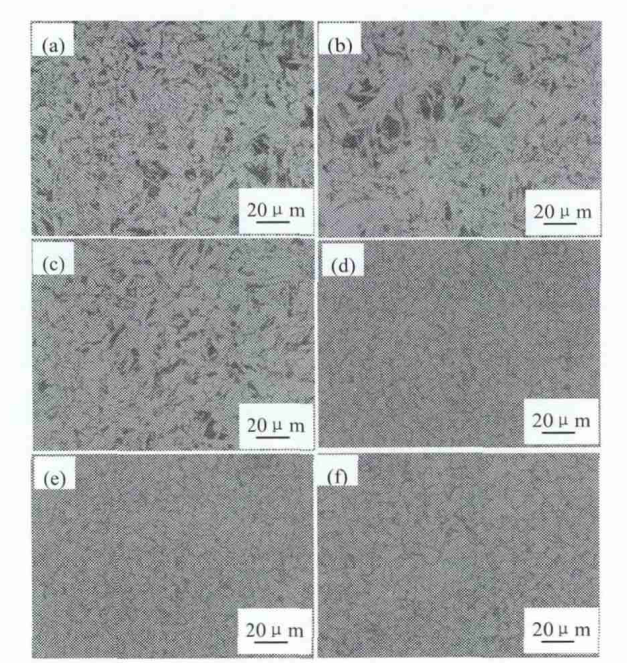


(a) V-N1 5 min; (b) V-N1 20 min; (c) V-N1 40 min
(d) V-N2 5 min; (e) V-N2 20 min; (f) V-N2 40 min

图 2 500 ℃下等温不同时间的金相显微组织

Fig. 2 Microstructures of samples treated at 500 ℃ for different time

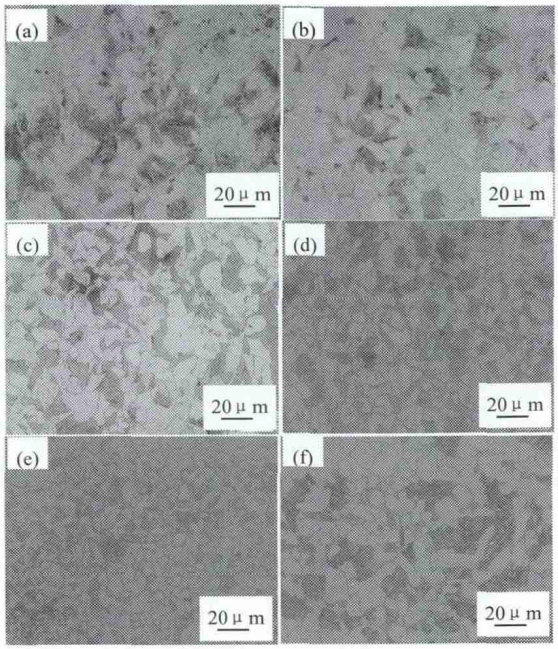
图 3 为 V-N1 和 V-N2 钢在 600 ℃保温析出的金相显微组织照片。可以看到 V-N1 钢金相组织主要为铁素体+少量珠光体组织，铁素体比例达到 80%，随着保温时间的延长，铁素体晶粒尺寸变大；V-N2 钢金相组织为铁素体+珠光体，随着保温时间的延长，基体中的铁素体晶粒尺寸长大，组织趋向于更加均匀。



(a) V-N1 5 min；(b) V-N1 20 min；(c) V-N1 40 min
(d) V-N2 5 min；(e) V-N2 20 min；(f) V-N2 40 min

图 3　600 ℃下等温不同时间的金相显微组织

Fig. 3　Microstructures of samples treated at 600 ℃ for different time



(a) V-N1 5 min；(b) V-N1 20 min；(c) V-N1 40 min
(d) V-N2 5 min；(e) V-N2 20 min；(f) V-N2 40 min

图 4　700 ℃下等温不同时间的金相显微组织

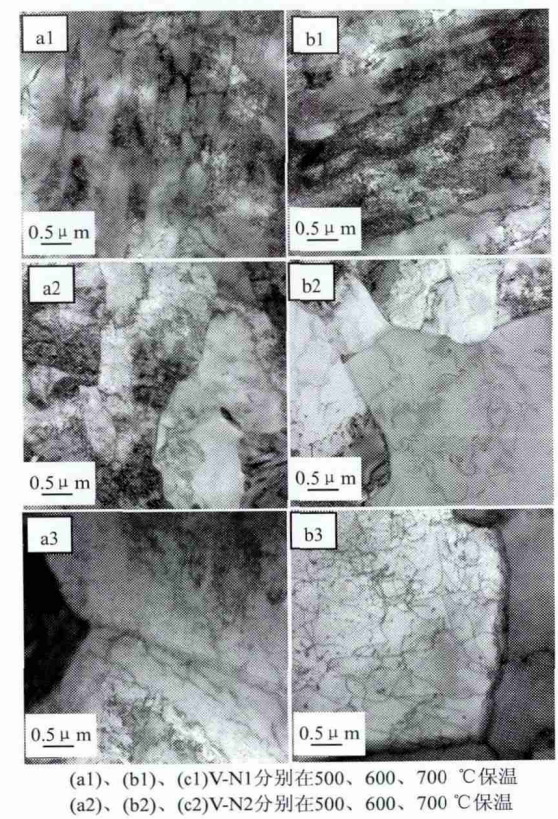
Fig. 4　Microstructures of samples treated at 700 ℃ for different time

图 4 是 V-N1、V-N2 钢在 700 ℃保温析出时的金相显微组织。V-N1 及 V-N2 钢都表现出随着保温时间的延长，铁素体比例逐渐增加的现象。对保温 40 min 时的金相照片，用 ipp 软件统计该条件下的铁素体含量，分别为 48.5% 和 51.3%。从图 4 可以看到，700 ℃保温时，组织均为铁素体和未转变的奥氏体在后续急冷过程中转变的马氏体或者 M-A 岛。这是由于保温时间短，铁素体转变来不及进行，剩余较多的奥氏体在后续急冷过程转变为马氏体。

综上所述，在 500 ℃保温得到的组织以贝氏体为主，贝氏体组织比例达 80%。600 ℃保温得到的组织基本上为细小铁素体组织。而 700 ℃保温得到组织以粗大铁素体为主，还有部分马氏体。马氏体的比例与保温时间有关。保温时间延长，马氏体量减少。

2.2　透射电镜下形貌及析出物的分析

图 5 为透射电镜下观察到的组织形貌。保温温度为 500 ℃时，基体组织为贝氏体板条，600 ℃保温时可观察到少量贝氏体板条；700 ℃保温时为铁素体晶粒。



(a1)、(b1)、(c1)V-N1分别在500、600、700 ℃保温
(a2)、(b2)、(c2)V-N2分别在500、600、700 ℃保温

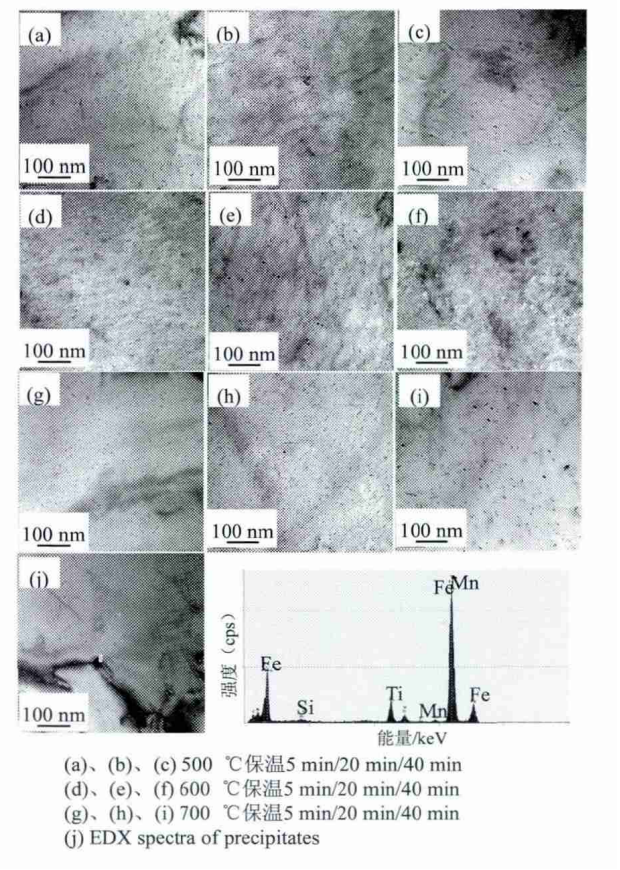
图 5　试验钢在不同温度下保温 40 min 的组织形貌

Fig. 5　The morphology of experimental steel held for 40 min at different temperatures

这就验证了金相试验观察到的组织。

V-N1 试验钢析出物形貌 TEM 图片和能谱分析如图 6 所示。在不同温度下，析出物的数量都随着时间的增长而增多且分布更加弥散，这是由于较长的保温时间，可以让更多 V(C,N) 粒子继续形核和长大，并促使析出粒子分布更均匀。

对比在不同温度保温相同时间时析出物形态及数量可以观察出，500 ℃时的析出物细小且数量较少，600 ℃时析出物数量最多，700 ℃时析出物数量介于两者之间，但析出物平均直径最大。由于温度过高不利于析出物形核，而温度过低不利于析出物长大，所以在两者的综合作用下，试验结果观察到 600 ℃时得到析出物最多。图 6(j) 为析出粒子的能谱分析，根据 V 和 N 的峰值可确定析出粒子为 V(C,N) 析出物，V(C,N) 析出粒子是球形的第二相质点。



(a)、(b)、(c) 500 ℃保温5 min/20 min/40 min
(d)、(e)、(f) 600 ℃保温5 min/20 min/40 min
(g)、(h)、(i) 700 ℃保温5 min/20 min/40 min
(j) EDX spectra of precipitates

图 6 不同温度等温不同时间析出物粒子的形貌及能谱分析

Fig. 6 The morphology and EDX spectra of V(C, N) precipitates held at different temperatures for different time

在 TEM 图像观察过程中发现，晶界处通常聚集较多析出物。当保温时间不足够长时，析出物在基体中的分布还未能达到均匀弥散，此时晶界处析出一般较多，这是由于晶界处位错缺陷较多，促进析出物形核作用较明显，析出物在晶界处形核情况如图 7 所示。

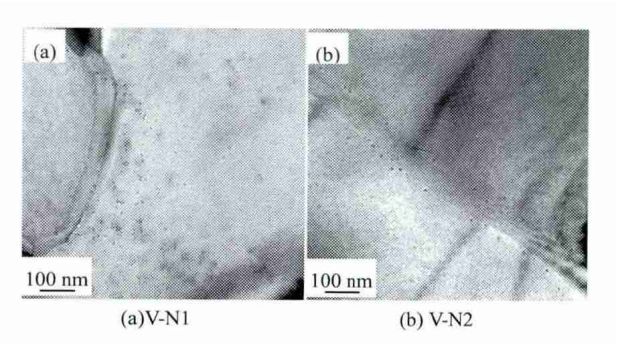


图 7 析出物 600 ℃保温 5 min 时沿晶界析出情况

Fig. 7 The morphology of V(C, N) precipitates held for 5 min at 600 ℃

另外，我们观察到了铁素体相变过程产生的相间析出现象，如图 8 所示，析出物呈平行线有规律地分布析出。相间析出随着相变前沿不断地向奥氏体推进，V(C,N) 质点平行于 γ/α 界面反复形核，最终呈片层状分布。

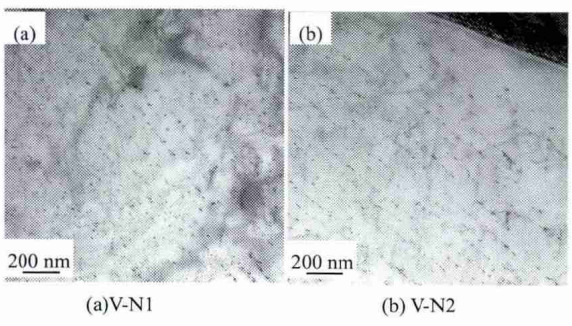


图 8 试验钢 700 ℃下保温 40 min 时析出物形貌

Fig. 8 The morphology of V(C, N) precipitates held for 40 min at 700 ℃

在大量的析出物 TEM 图片的拍摄过程中，发现了导致 500 ℃保温时得到的 V(C,N) 析出物数量少于 600 ℃时的另一个原因。图 9 所示为不同试验钢在 500 ℃保温 40 min 时部分视场得到的析出物 TEM 图像，均有一定量的渗碳体析出。

图 10 是 500 ℃等温 5 min 后的试样在透射电镜下贝氏体的形貌。从图 10(a) 中可以看出贝氏体板条内弥散分布着 50 ~ 200 nm 大小的短棒状碳化物，并与贝氏体铁素体成 55° ~ 60° 左右夹角，为典

型的下贝氏体形貌。图 10(b) 中碳化物的电子衍射斑点显示析出的碳化物为正交点阵的渗碳体。

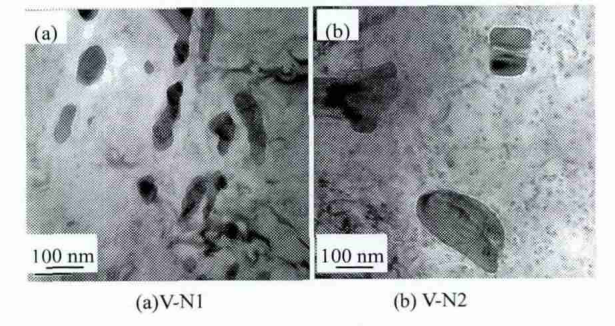


图 9　试验钢 500 ℃下保温 40 min 时析出物形貌

Fig. 9　The morphology of V(C, N) precipitates held for 40 min at 500 ℃

由于固溶温度为 1 200 ℃,高于 V(C,N) 的全固溶温度,试验钢中不存在未溶的 V(C,N) 质点,且冷却至相变温度时冷速非常之大,因此可以认为 V(C,N) 在冷却的过程中不发生析出,析出只发生在贝氏体区的等温过程中,排除了高温过程中析出质点的影响。

综上所述: 不同等温温度时,随着等温时间的延长,析出 V(C,N) 数量都开始逐渐增多,分布也逐渐均匀; 在 500 ~ 600 ℃的贝氏体区等温过程中,能够得到细小弥散的纳米级别 V(C,N) 析出物,且温度越高析出越多,700 ℃时析出相逐渐粗大且得到较多渗碳体,并能观察到相间析出; 在相同工艺下,含 N 量较高的 V-N2 试验钢能得到更多的析出; 析出物优先在晶界、亚晶界及位错等缺陷处进行非均匀形核。

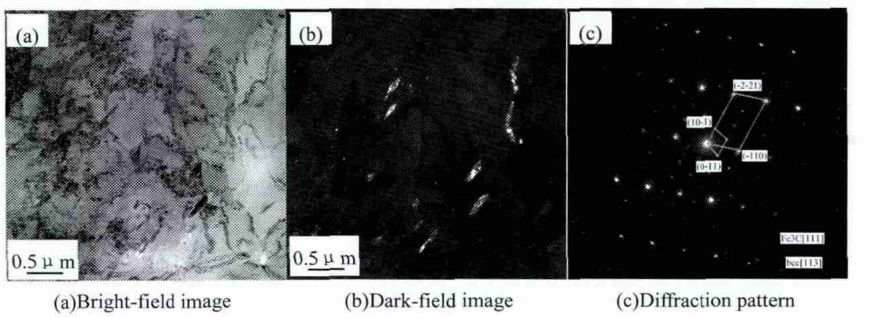


图 10　碳化物的明场像及衍射斑点

Fig. 10　TEM of bainite in the specimen held isothermally at 500 ℃ for 5 min

2.3　析出物定量统计与分析

采取的析出物统计方法是利用薄膜样品在透射电镜下直接观察法,直观地得到析出物的大小、体积分数及分布情况,用于做定性分析。同时我们认为,当统计的视场足够多时,定量地计算析出物的体积分数也是合理的。

采用平均直径法[10] 进行统计分析,根据之前的透射分析结果,认为在 500 ~ 700 ℃等温过程中析出的 V(C,N) 都为球形,根据平均直径法有:

$$\bar{d}_V = \bar{d}_A(H) = \frac{n}{\sum_{i=1}^{n}(1/d_{A,i})} \tag{1}$$

透射电镜下观察到的析出物实际上是所在视野中一定体积内析出物粒子,体积 V 与视野面积 A_{obs} 和观察区域薄膜样品平均厚度 h 有关,则单位体积内的粒子数 N_V 为:

$$N_V = \frac{n}{A_{obs} \cdot h} \tag{2}$$

综上,可以得到单位体积内析出物的体积分数为:

$$f_V = \frac{\pi}{6}(\bar{d}_V)^3 N_V = \frac{\pi}{6}\left(\frac{n}{\sum_{i=1}^{n}(1/d_{A,i})}\right)^3 \frac{n}{A_{obs} \cdot h} \tag{3}$$

2.4　统计结果及分析

利用热力学计算软件 Themo-calc 可得到 V-N1、V-N2 试验钢在 500、600、700 ℃下平衡析出时 V(C,N) 的体积分数如表 2 所示。

表 2　各温度下的平衡析出的 V(C,N) 体积分数

Table 2　Volume fraction of V(C, N) at different temperatures

钢种	体积分数/%		
	500 ℃	600 ℃	700 ℃
V-N1	0.158 9	0.154 0	0.149 8
V-N2	0.147 5	0.146 6	0.146 5

对 V-N1、V-N2 试验钢所拍摄的透射照片按照前述的方法进行析出物体积分数的统计,得到各试验钢在不同保温温度和不同保温时间下的析出物的体积分数见表 3,以及析出物粒径见表 4。

由于得到的体积分数过小，为了便于分析比较，将所得到的体积分数除以表 2 中的平衡体积分数，得到如表 5 所示的析出物的相对体积分数。

表 3 不同等温温度下的析出物绝对体积分数

Table 3 Absolute volume fraction of V(C, N) under different holding temperatures and time

钢种	温度/℃	体积分数/%		
		5 min	20 min	40 min
V-N1	500	0.000 307	0.000 538	0.000 482
	600	0.001 43	0.000 98	0.001 01
	700	0.000 252	0.000 683	0.000 721
V-N2	500	0.000 115	0.000 133	0.000 281
	600	0.000 671	0.000 956	0.001
	700	0.000 627	0.000 652	0.000 72

表 4 不同等温温度、等温时间 V(C,N) 粒子尺寸

Table 4 Particle size of V(C, N) under different holding temperatures and time

钢种	温度/℃	粒径/nm		
		5 min	20 min	40 min
V-N1	500	5.940	4.803	6.882
	600	5.749	5.640	4.666
	700	5.061	4.862	6.453
V-N2	500	5.643	4.862	6.847
	600	4.781	4.976	5.962
	700	6.193	5.794	6.326

表 5 不同等温温度下的析出物相对体积分数

Table 5 Relative volume fraction of V(C, N) under different holding temperatures and time %

钢种	温度/℃	相对体积分数/%		
		5 min	20 min	40 min
V-N1	500	19.32	33.86	30.33
	600	92.86	63.64	65.58
	700	16.82	45.59	48.13
V-N2	500	7.8	9.017	19.02
	600	45.77	65.2	68.44
	700	42.8	44.49	49.12

由表 5 中的数据可以看出，在 600 ℃下，V(C,N) 的析出相对体积分数最大；在 500 和 700 ℃下，等温时间越长，析出物的相对体积分数越多；而在 600 ℃下，等温 40 min 与等温 20 min 时的析出物数量相比无太大差别。将表 5 中数据使用 origin 绘图，如图 11 所示。

此外，根据 V-N 试验钢析出物的绝对体积分数和粒径，采用 Orowan-Ashby 模型可计算出第二相颗粒强化引起的强度贡献量。

$$\Delta\sigma = 10.8\frac{\sqrt{f}}{d}\ln(1\ 630d) \tag{4}$$

从两成分钢三个温度的析出量(见表 6) 来看，N 含量对于中温条件下的析出(铁素体区) 作用显著。

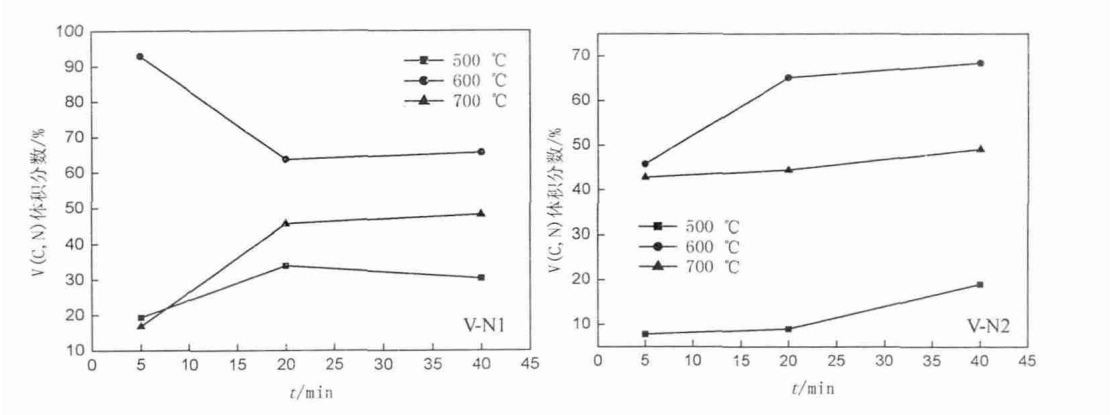


图 11 析出物相对体积分数与时间曲线

Fig. 11 Relationship between relative volume fraction and time for the precipitates

在 600 ℃最大成核率温度下，20 ~ 40 min 析出量达到 65% 左右，说明固溶 N 对于析出动力学产生促进作用。那么已经使得固溶的 V 含量降低到 35% 左右。以往的研究结果是，钢中 N 含量升高到 0.002 5% 可以将钢中固溶的 V 由 60% 降低到 20%。我们的研究结果与以前的研究结果一致。

在我们的研究结果中证明，N 含量高加快了析出，进一步导致析出物成为铁素体核心从而促进铁素体相变而抑制贝氏体转变。也就是说 N 含量高可促进中温析出的同时不是提高铁素体的相变温度，而是将铁素体相变温度降低，增加铁素体转变量，且明显细化晶粒的作用。

表 6　V-N 钢实际析出强化贡献量
Table 6　Actual precipitation strengthening contribution of V-N steel

钢种	保温时间/min	强度/MPa		
		500 ℃	600 ℃	700 ℃
V-N1	5	72.32	158.96	71.48
	20	107.33	132.99	120.17
	40	83.29	149.24	105.75
V-N2	5	45.54	120.14	100.96
	20	53.03	140.47	106.87
	40	63.79	130.26	106.89

3　结论

1）热力学计算软件计算出两种不同氮含量的 V-N1、V-N2 试验钢在奥氏体的全固溶温度分别为1 041 ℃和 1 098 ℃，N 含量的增加使固溶温度升高。

2）等温析出试验结果表明：在 500 ℃等温时，得到的为全贝氏体组织；在 600 ℃、700 ℃保温时，组织为贝氏体和铁素体。析出物的数量都随着时间的增长而增多且分布更加均匀弥散，600 ℃时析出物数量最多，700 ℃次之，500 ℃最少。最佳析出温度为 600 ℃。

3）在 500 ~ 700 ℃区间保温，贝氏体中析出物平均粒径 4 ~ 7 nm；析出物优先在原奥氏体晶界析出，随着等温时间的延长，晶内析出增加；随着保温时间的延长，析出的粒子长大的趋势不明显。

4）经过计算得出 V-N1、V-N2 试验钢析出强化贡献量大多处在 70 ~ 150 MPa，其中，在 600 ℃下保温，析出强化贡献量均超过 120 MPa，起到了显著的析出强化效果。

参考文献

[1] Chen Jun，Tang Shuai，Liu Zhenyu，*et al*. Effects of UFC final cooling temperature on microstructure and mechanical properties of bridge steels [J]. Journal of Northeastern University(Natural Science)，2013，34(4)：524-527.
(陈俊，唐帅，刘振宇，等. 超快冷终冷温度对桥梁钢组织性能的影响 [J]. 东北大学学报，2013，34(4)：524-527.)

[2] Lu Jiangxin，Wang Guodong. Study on the performance of carbonitride precipitation in Nb-Ti microalloyed steels [J]. Iron and Steel，2005，40(9)：69-72.
(陆匠心，王国栋. 一种 Nb-Ti 微合金钢微合金碳氮化物析出行为的研究 [J]. 钢铁，2005，40(9)：69-72.)

[3] Yuan Guo，Li Haijun，Wang Zhaodong，*et al*. Development and application of new generation TMCP for hot rolled strip [J]. China Metallurgy，2013，23(4)：22-26.
(袁国，李海军，王昭东，等. 热轧带钢新一代 TMCP 技术的开发与应用 [J]. 中国冶金，2013，23(4)：22-26.)

[4] Yang Caifu. Progress and application of vanadium microalloying technology [C]//The first high-end conference of vanadium and titanium industry innovation and development in China. Beijing：Central Iron & Steel Research Institute，2010：173-182.
(杨才福. 钒微合金化技术进展及应用 [C]//首届中国钒钛产业创新与发展高端会议论文集. 北京：钢铁研究总院，2010：173-182.)

[5] Chen Wei，Shi Zhe，Zhao Yu，*et al*. Development of Nb microalloyed HRB500 anti-seismic ribbled bars produced by controlled cooling process [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment，2010，31(7)：77-82.
(陈伟，施哲，赵宇，等. 铌微合金化和控冷工艺开发 HRB500 抗震钢筋 [J]. 材料热处理学报，2010，31(7)：77-82.)

[6] Yang Caifu，Zhang Yongquan，Liu Shuping. Precipitation behavior of vanadium in V-N microalloyed rebars steels [C]//HSLA Steels'2000. Xi'an China，2000：152-157.

[7] Lagneborg R，Zajac S. A model for interphase precipitation in V-microalloyed structural steels [J]. Metallurgical and Materials A-Physical Metallurgy and Materials Science，2001，32(1)：39-50.

[8] Yin Guiquan，Huang Zhenyi，Yung Caifu，*et al*. Effects of nitrogen content and TMCP on microstructure and mechanical properties of V-N micro-alloying steels [J]. Heat Treatment of Metals，2008，33(3)：4-8.
(尹桂全，黄贞益，杨才福，等. 氮含量和 TMCP 对微合金 V-N 钢显微组织和力学性能的影响 [J]. 金属热处理，2008，33(3)：4-8.)

[9] He Xinlai，Shang Chengjia，Yang Shanwu，*et al*. High performance low carbon bainitic steel-refinement principle and application [J]. Heat Treatment of Metals，2007，32(12)：1-10.
(贺信莱，尚成嘉，杨善武，等. 高性能低碳贝氏体钢的组织细化技术及其应用 [J]. 金属热处理，2007，32(12)：1-10.)

[10] Iron Steel Institute Japan. Inclusion control and high cleanliness steel manufacturing technology [R]. Xishan Mark Technology Lectures. 182-183.

编辑　杨冬梅