综述与专论

钒微合金化对高锰 TWIP 钢热加工行为的影响

Llanos L, Pereda B, Rodriguez-Ibabe J M, Lopez B

(CEIT and Tecnun (Univ. of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain)

摘　要: 重点研究钒微合金化高锰(20% ~30%) TWIP 钢的静态软化和应变诱导析出行为,考察了不同钒含量(0.1%、0.2%)和碳含量(0.2%、0.6%、1%)的影响,目标是确定钒在热轧后还能有进一步析出强化作用的条件(如:成分、热加工参数)。在 700 ~1100 ℃温度范围内进行了双道次扭转试验,还对卷取进行了模拟(从 700 ℃到 550 ℃)。采用先进的分析方法,如通过 EBSD 来确定晶粒尺寸和再结晶分数,采用 TEM 来分析析出物。结果表明,在热加工温度范围内,钒的析出相对迟缓,而且只在 20% Mn-0.6% C-0.2% V 或 30% Mn-1% C-0.1% V 的成分条件下发生。将碳含量降低到 0.2% 时,只在 650 ℃和 700 ℃模拟卷取后才能观察到析出物。另外,在有应变诱导析出发生的情况下,回复、再结晶和应变诱导析出之间有着复杂的相互影响。静态再结晶被明显推迟,导致回复对软化动力学具有重要影响。

关键词: TWIP 钢; 钒; 微合金化; 热加工; 软化动力学,应变诱导析出

中图分类号: TF841.3　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 1004-7638(2015)06-0068-06

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2015.06.013

Effect of V Microalloying in The Hot Working Behavior of High Mn TWIP Steels

Llanos L, Pereda B, Rodriguez-Ibabe J M, Lopez B

(CEIT and Tecnun (Univ. of Navarra), San Sebastian, Basque Country, Spain)

Abstract: The present work focuses on the study of static softening and strain-induced precipitation in high Mn (20% ~30 %) TWIP steels microalloyed with vanadium. The effect of different V (0.1%, 0.2%) and C (0.2%, 0.6%, 1 %) contents has been investigated. The aim is to evaluate at which conditions (composition/hot working parameters) vanadium remains available for further precipitation hardening after hot rolling. Double hit torsion tests at temperatures in the range700 ~1100 ℃ and coiling simulations (from 700 to 550 ℃) were carried out. Advanced characterization techniques have been used, such as EBSD for the determination of the grain size and recrystallized fraction, and TEM for the analysis of the precipitation. The results show that precipitation of vanadium at the hot working temperature range is relatively sluggish. It only occurs for the combinations of 20Mn-0.6C-0.2V or 30Mn-1C-0.1V. Reducing the carbon content to 0.2C, precipitates were only observed after coiling simulation at 650 and 700 ℃. Moreover, in those cases where strain-induced precipitation is observed there is a complex interaction between recovery, recrystallization and strain-induced precipitation. Static recrystallization is severely delayed leading to a major contribution of recovery to softening kinetics.

Key words: TWIP steel, vanadium, microalloyed, hot working, softening kinetics, strain-induced precipitation

收稿日期: 2015-09-09

0　引言

为了应对 CO_2 减排的挑战,钢铁企业努力为汽车行业开发更低密度和/或更高力学性能的新产品,以减轻汽车重量。在这些新材料中,高锰(15% ~ 30%)奥氏体 TWIP(孪晶诱发塑性)钢尤其令人关注,它们表现出优异的应变硬化性能[1]。这种可成形性能出色的钢种的一个主要优点是它们的塑性很高,在受到撞击时能够确保安全结构的完整性。不过,抗撞击能力与屈服强度有关,即使是超细晶粒(<3 μm)的 TWIP 合金屈服强度也较低(~450 MPa)。因此,提高这类材料的屈服强度具有显而易见的优点。铌、钛和钒的微合金化,是达到这一目的的理想强化手段[1-2]。在钢材加工过程的不同阶段,这些微合金化元素能够以纳米级碳化物和/或氮化物的形式析出,依赖于弥散分布的析出物的尺寸和体积分数,可以提高材料的强度[3]。然而,在铸造或热加工期间的过早析出会造成微合金化效率的损失[2]。

近年来,公开发表了许多关于这些钢种的室温力学性能和微观组织的研究成果。但是,关于它们的热加工行为却少有报道,尽管这是一个重要的加工步骤,特别是在有微合金化元素存在的情况下,因为微合金化元素与热变形期间起作用的软化机制有交互作用。因此,本工作重点研究钒微合金化高锰 TWIP 钢的静态软化行为,并且分析钒在热轧后具有析出强化作用的条件。

1　试验步骤

所研究钢种的成分列于表 1。对两组基本成分不同(30% Mn 和 20% Mn-1.5% Al)的实验室铸造样品进行分析。30% Mn 钢中微合金化元素的含量恒定(0.1% V),而碳和氮含量水平不同;20% Mn 钢则是碳含量恒定(0.6%),而钒含量不同(0%、0.1%、0.2%)。表 1 中还列出了扭转试验采用的均热温度和初始奥氏体的晶粒尺寸。

表 1　所研究钢种的化学成分

Table 1　Chemical composition of the steels investigated

钢种	w/%					$T_{均热}$/℃	D_0/μm
	Mn	Al	C	V	N		
30Mn-0.2C-低 N	29.3		0.19	0.1	0.004 5	1 150	23±1
30Mn-0.2C-高 N	29.2		0.19	0.1	0.022	1 150	28±1
30Mn-0.6C-低 N	29.2		0.56	0.095	0.005	1 150	30±2
30Mn-0.6C-高 N	29.2		0.58	0.091	0.025	1 150	25±1
30Mn-1C	31.5		1.06	0.12	0.009	1 150	34±1
20Mn-0V	21	1.5	0.61		~0.003 0	1 200	44±6
20Mn-0.1V	21	1.5	0.63	0.1	~0.003 0	1 250	38±3
20Mn-0.2V	20	1.5	0.58	0.19	~0.003 0	1 250	43±6

采用双道次扭转试验法研究钢的静态软化动力学。在试验中,首先将样品在 1 150 ~ 1 250 ℃温度下均热 10 min,以使微合金化元素溶解。然后,在1 150 ℃下对样品施加一个 $\varepsilon=0.3$ 的粗轧道次变形,以得到细化的再结晶组织。最后,将样品冷却到试验的变形温度(采用的冷却速度为 10 ℃/s,以避免过早析出),施加变形直至 $\varepsilon=0.36$,卸载,保温不同时间,再重新施加 $\varepsilon=0.1$ 的变形。应变速率保持恒定($\dot{\varepsilon}=1\ s^{-1}$),变形温度范围在 700 ~ 1 100 ℃。根据得到的应力-应变曲线,采用 2% 残余变形法(2% offset method)确定软化率[4]。另外,有些样品在粗轧道次变形后采用水冷,以分析初始微观组织和变形后保温不同时间时的微观组织,从而研究奥氏体组织的演变过程。还对 30% Mn-0.2% C 高氮钢进行了扭转变形模拟试验,以分析在热变形后的卷取操作中析出的可能性。在这些试验中,经过再加热和粗轧道次变形后,样品在 850 ℃变形 $\varepsilon=0.36$,以 10 ℃/s 的速度冷却到卷取模拟温度(从 700 ℃到 550 ℃),保温 1 h 后再继续缓冷(≈0.12 ℃/s)。

在样品表面以下变形量接近于名义应变的截面进行微观组织分析[4]。采用碳萃取复型样品,在 JEOL JEM-2100F 型透射电子显微镜(TEM)上对析出物进行分析。经再加热和粗轧道次变形后淬火的样品也采用 EBSD 技术进行分析,以确定初始奥氏体晶粒尺寸。扫描采用 1.5 μm 的步长,扫描面积为 600 μm×600 μm;将晶粒定义为 5°取向差边界包围的区域;奥氏体平均晶粒尺寸的测量结果见表 1。还对变形后和保温不同时间的淬火样品进行 EBSD

扫描，以确定再结晶体积分数。在每种条件下记录了 4 ~ 9 次扫描结果，采用的步长为 0.5 μm，扫描面积为 250 μm×250 μm。对于每个晶粒都计算了晶粒取向分布（GOS: Grain Orientation Spread）参数，即一个晶粒中各点的取向与晶粒平均取向之间的平均偏差。根据此前一项研究的结果[5]，在定义再结晶晶粒时，最大 GOS 值取为 1.5°。

2 结果与讨论

2.1 静态软化动力学

图 1 和图 2 分别给出了 30% Mn 和 20% Mn 钢的静态软化数据与道次间隔时间的关系。对所有钢种来说，软化都随着变形温度的降低而延迟。可以看到，在大多数情况下，软化率随着道次间隔时间的延长而增大，数据点同 Avrami 曲线吻合得很好。不过，30% Mn-1% C 和 20% Mn-0.2% V 钢在温度低于 900 ℃的软化曲线都出现了平台，在所研究的时间范围内软化未能全部完成。对于 30% Mn-0.2% C 和 20% Mn-0.1% V 钢，在最低温度下（分别为 700 ℃和 800 ℃），也观察到了很慢的软化速度。

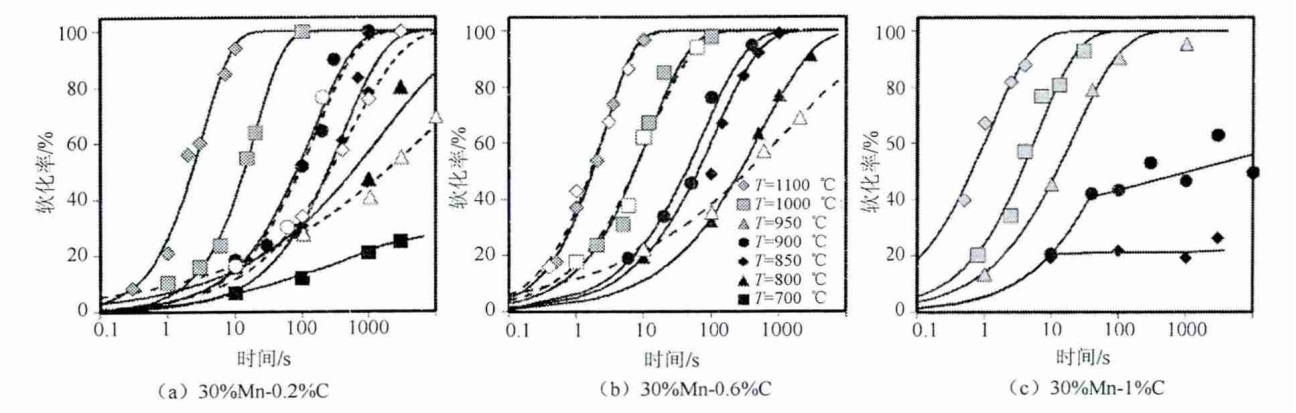

图 1 30% Mn 钢的软化率（实心数据点（黑色和灰色）代表低氮钢，空心数据点代表高氮钢）

Fig. 1 Fractional softening obtained for the 30% Mn steels. Closed data (black and grey) correspond to the low N steels, and open data to the high N steels

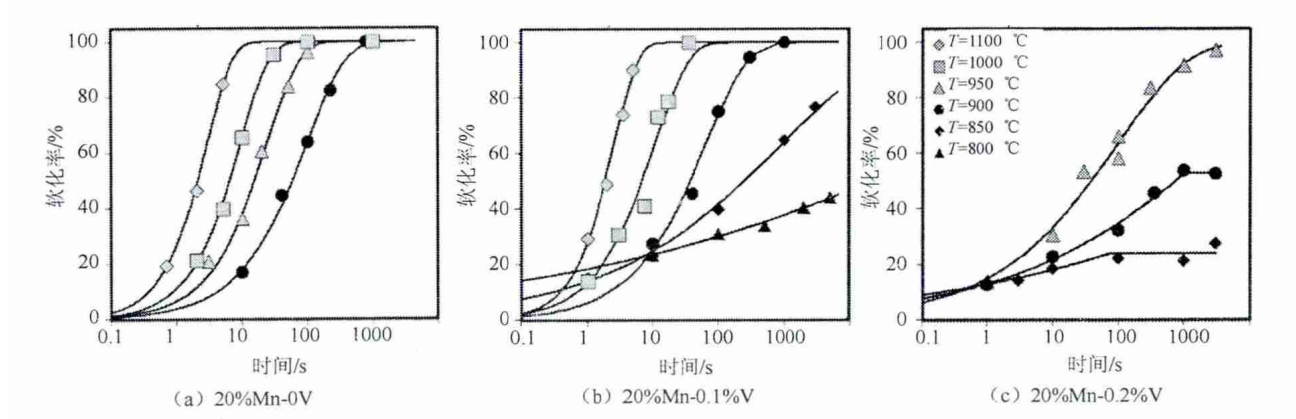

图 2 20% Mn 钢的软化率

Fig. 2 Fractional softening obtained for the 20% Mn steels

像化学成分一样，初始晶粒尺寸也会影响软化动力学。不过，从表 1 可以看到，所研究钢种的初始晶粒尺寸比较接近，30% Mn 钢在 23 ~ 34 μm，20% Mn 钢则在 38 ~ 44 μm。因此，可以对软化曲线直接进行比较。30% Mn 钢的晶粒略微细化，可能是由于试验中采用了较低的再加热温度（1 150 ℃，而不是 1 200 ~ 1 250 ℃，见表 1）。

从图 1（a）和 1（b）可以看到，氮含量（质量分数）从 50×10^{-6}（实心符号）增加到 250×10^{-6}（空心符号）对 0.2% C 和 0.6% C 钢的软化动力学没有明显影响。温度在 1 100 ~ 950 ℃时，氮没有影响；而在 800 ℃时，尽管观察到高氮钢的软化略有延迟，但影响很小。

图 3(a) 和 3(b) 展示了钒含量从 0 增加到 0. 2% 对 20% Mn 钢软化行为的影响。可以看到,对于 0V 和 0. 1% V 钢,在 1 100 ℃至 900 ℃之间的软化曲线很类似; 而在 950 ℃和 900 ℃时,与 0. 1% V 钢相比,0. 2% V 钢的软化出现了明显延迟。图 3(c) 比较了基本成分不同(20% Mn-1. 5% Al 和 30% Mn-0% Al) 、而碳和钒含量相似(0. 6% C-0. 1% V) 两种钢的数据。可以看到,虽然基本成分—尤其是锰含量—有很大不同,但两种钢的软化曲线很相似。最后,根据图 3(d) ~(f) 可以分析碳含量对 30% Mn 钢软化动力学的影响。这些图表明,在 1100 ~ 850 ℃的温度范围内,碳含量从 0. 2% 增加至 0. 6% ,会加速软化进程。在 1100 ℃和 1000 ℃时,碳含量提高到 1% 有类似的作用; 但在 900 ℃和 850 ℃时,1% C 钢的软化明显出现了延迟,而且曲线分别在软化率 ~50% 和 20% 处出现了平台。

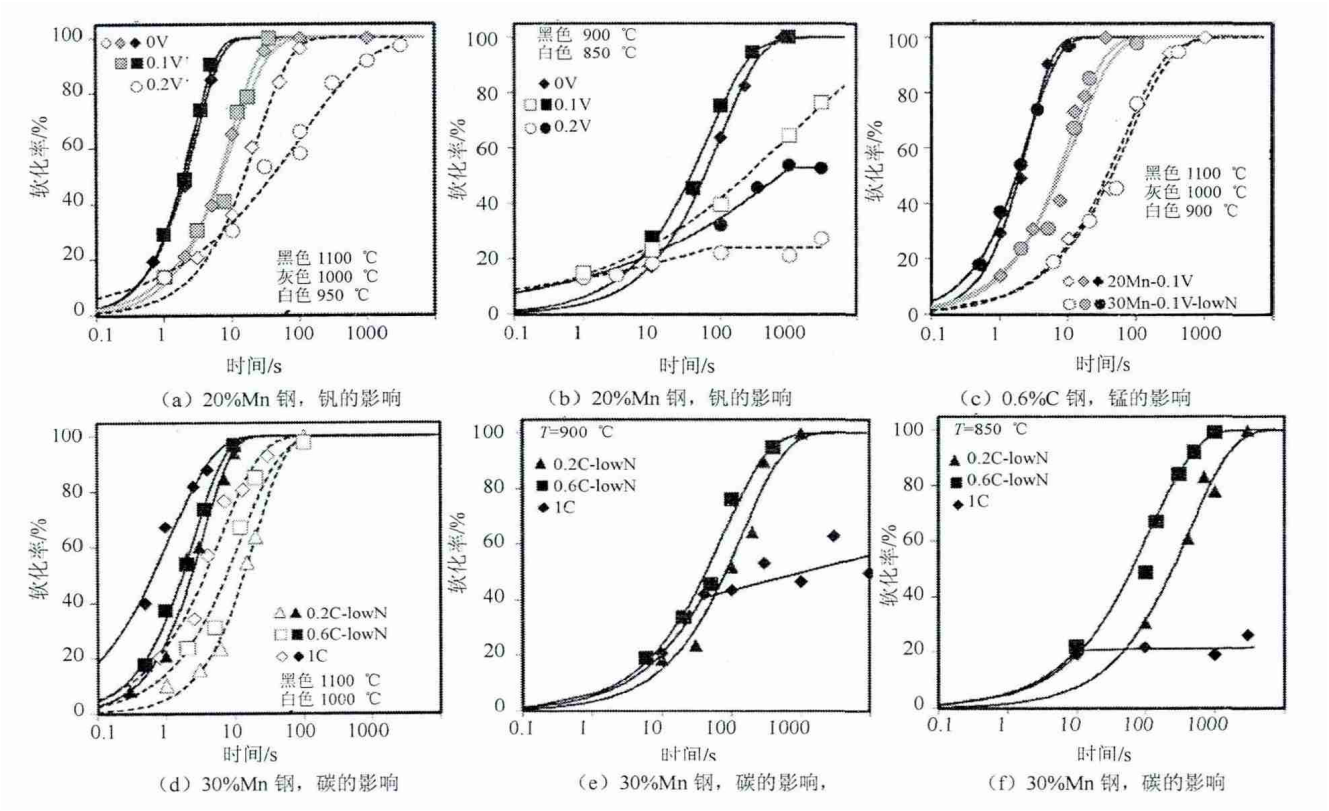

图 3　钒、锰和碳含量对静态软化曲线的影响

Fig. 3　Effect of V, Mn and C content on the static softening curves

2. 2　应变诱导析出行为

对再加热和粗轧道次变形后淬火样品中的析出物进行了分析,结果表明这些样品中都没有析出发生,这意味着,钒在再加热处理后全部溶解。对表 2 所示变形条件下的淬火样品中的析出物进行了分析。另外,也分析了 30% Mn-0. 2% C 和 30% Mn-0. 6% C 钢在 700 ~ 900 ℃温度范围内变形并保温 100 ~ 3 000 s 的样品,然而,这些样品中没有发现任何应变诱导析出物。图 4 是在 850 ℃变形后保温 100 s 的条件下三个钢种中析出物的透射电镜照片。

对于 30% Mn-1% C 钢,在 950 ~ 850 ℃的温度范围内观察到了应变诱导的析出物,而且在温度最低时数量最大,如图 4(c) 所示,与这种钢在 900 ℃和 850 ℃时观察到的软化明显延迟的情况相一致(见图 1(c)) 。必须指出,析出物开始出现的时间与软化曲线开始出现平台的时间十分吻合,在 850 ℃和 900 ℃时分别为 10 s 和 100 s。在另一方面,尽管在 950 ℃时软化曲线表现为 S 形,但也发现了析出物,只不过是在 100 s 之后才出现,这对应着 90% 的高软化率。

对于 20% Mn 钢,在其复型样品中也发现了析出物。在 0. 1% V 钢中数量极少(见图 4(b)) ,只有在 800 ℃和 850 ℃变形且道次间隔时间很长(2 000 s) 的情况下,析出物才比较多。相比之下,0. 2% V 钢的析出物数量显然要多得多(图 4(a)) ,在 850 ℃和 900 ℃时,发现有析出物广泛分布的时间分别为

100 s 和 800 s，与图 2(c) 的软化曲线出现平台的时间十分吻合。在 950 ℃ 时也能发现析出物，但主要是在很长时间后，对应软化率很高的情况下(t = 1 520 s，$F_{软化}$ = 95%) 。

表 2 析出物的分析结果

Table 2 Results from the precipitation analysis

钢种	T/℃	t_{ip}/s	析出物	D_m/nm	钢种	T/℃	t_{ip}/s	析出物	D_m/nm
20% Mn-0.2% V	850	10	无		20% Mn-0.1% V	850	100	有	7.7±0.3
20% Mn-0.2% V	850	100	有	5.1±0.1	20% Mn-0.1% V	850	2 000	有	10.9±0.4
20% Mn-0.2% V	900	100	有(少量)	10.8±0.6	20% Mn-0.1% V	900	100	有(少量)	10.5±0.4
20% Mn-0.2% V	900	800	有	11.8±0.7	30% Mn-1% C	850	10	有	5.1±0.2
20% Mn-0.2% V	900	3 000	有	16.3±0.7	30% Mn-1% C	850	100	有	10.4±0.3
20% Mn-0.2% V	950	100	有(少量)	11.7±0.3	30% Mn-1% C	900	100	有	15.4±0.4
20% Mn-0.2% V	950	1 520	有	25.9±0.8	30% Mn-1% C	900	3 000	有	24.6±1.0
20% Mn-0.1% V	800	100	无		30% Mn-1% C	950	10	无	
20% Mn-0.1% V	800	2 000	有	6.1±0.1	30% Mn-1% C	950	100	有	24.0±0.6

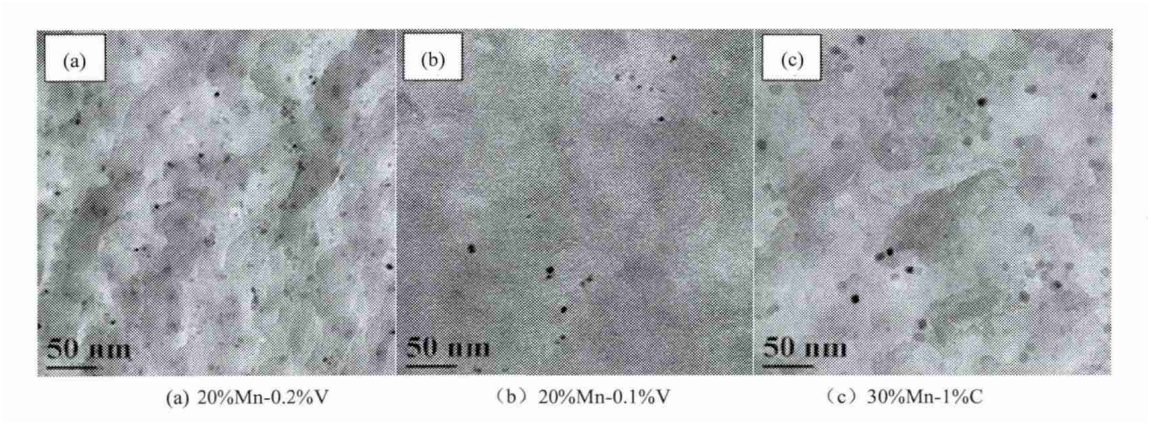

图 4 在 850 ℃、100 s 条件下，在不同钢种中发现的析出物

Fig. 4 Examples of the precipitates found in different steels at 850 ℃, 100 s

表 2 也给出了析出物的平均尺寸。可以看到，在所有情况下，提高变形温度或延长保温时间都使析出物尺寸增大，而且在较高温度下这一现象更加明显。另外，还可以看到，在所有考察的温度下，30% Mn-1% C 钢中的析出物都更大一些。相比之下，20% Mn-0.2% V 高钒钢中的析出物尺寸最小。

2.3 软化—再结晶之间的关系

图 5 对采用 EBSD 法确定的 20% Mn-0V、20% Mn-0.2% V 和 30% Mn-0.6% C-低氮钢的再结晶分数与采用扭转试验确定的软化率进行了比较。对于 20% Mn-0V 和 30% Mn-0.6% C-低氮钢，软化率和再结晶分数吻合得很好，只是在时间很短的情况下软化率才略大一些，而且这一现象在温度较低时更为明显。根据文献报道[4-5]，低碳钢在没有应变诱导析出的情况下得到了类似的结果。与之不同的是，20% Mn-0.2% V 钢在两个考察温度下的再结晶分数和软化率之间都有明显的差别，如上所述(见表 2) ，在这些条件下都观察到了大量的应变诱导析出物。

结果表明，软化-再结晶之间的关系在很大程度上受到应变诱导析出过程的影响。对于不发生应变诱导析出的 30% Mn-0.2% C 和 30% Mn-0.6% C 钢，以及只在很长时间(2 000 s) 后才发生应变诱导析出的 20% Mn-0.1% V 钢，软化率与再结晶分数十分接近。应当指出的是，在这些钢种中，再结晶动力学不受钒含量增加或基本成分从 20% Mn-1.5% Al 变成 30% Mn-0Al 的影响，而碳含量增加会使软化率略有提高。据报道，在低碳钢中，固溶状态的钒对软化动力学有很弱的延迟作用[6]。本研究中的钢种也证实了这一点。不过，关于锰在本研究所考察的成分范围内的作用鲜有报道。尽管有报道说，在某些情况下碳由于提高了回复速率或促进了空位扩散而使软化率略有增大，但在低碳钢和奥氏体不锈钢中，碳的影响似乎也很小[7-8]。

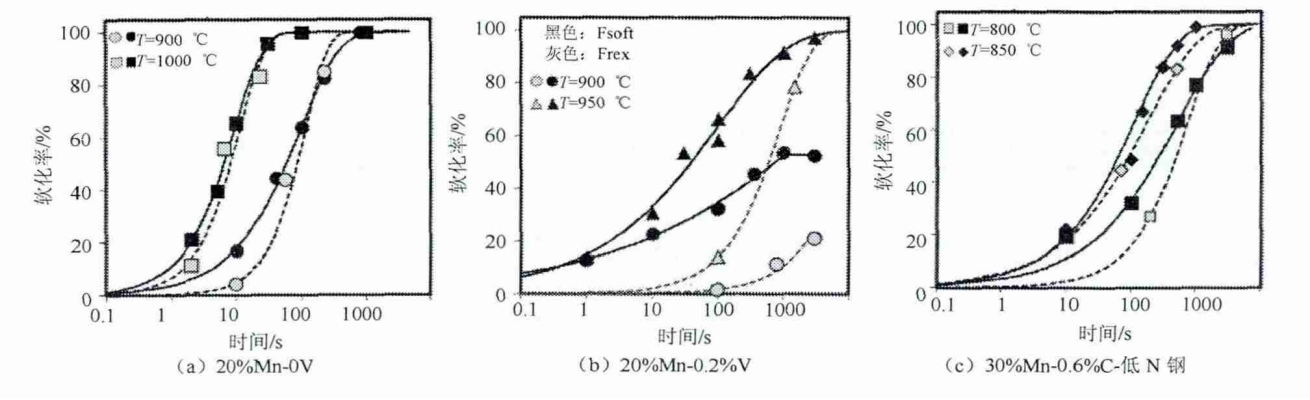

图 5　软化率和再结晶分数的比较

Fig. 5　Comparison between fractional softening and recrystallized fraction

另一方面，对于 20% Mn-0.2% V 和 30% Mn-1% C 钢，当发生应变诱导析出时，能够观察到软化动力学明显延迟，软化和再结晶之间产生很大偏差。此前的一项对含铌微合金钢的研究工作也得到了同样的结果[5]。这意味着，当发生应变诱导析出时，回复对总体软化的贡献变得更重要。弥散分布的析出物能够起到钉扎作用，从而延缓回复和再结晶的进程。不过，根据本研究的情况来看，应变诱导析出对再结晶进程的影响似乎大于对回复的影响。

2.4　卷取模拟

在热加工温度范围内不发生析出的情况下，沉淀析出可能会发生在热轧后的卷取环节。为了考察这一点，对 30% Mn-0.2% C-高氮钢进行了 550 ~ 700 ℃ 温度下的卷取模拟。在最低温度，即 550 ℃ 和 600 ℃ 时，析出粒子的数量非常少。不过，在 650 ℃ 的复型样品中能够观察到小于 5 nm 的析出物(见图 6(a))。将卷取温度提高到 700 ℃ 后(图 6(b))，这种细小析出物的数量增加。这表明，即使在热加工过程中没有产生应变诱导析出，在后续工艺环节仍然有可能产生具有强化效果的弥散分布的析出物。

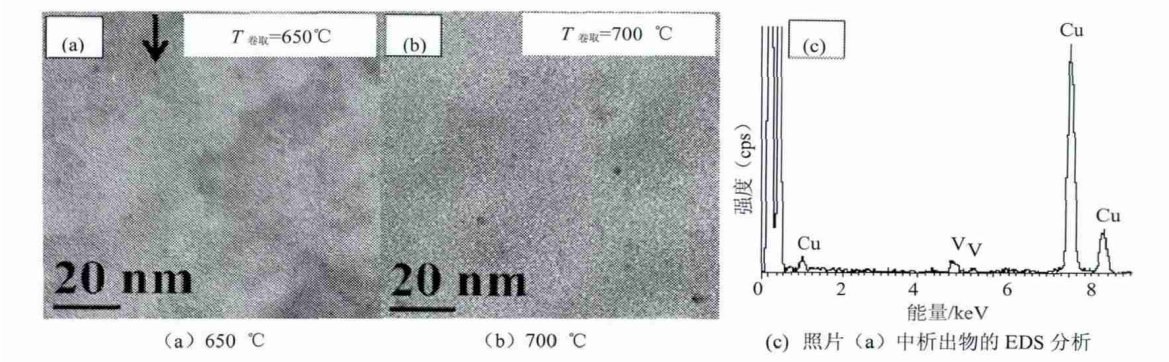

图 6　模拟不同温度卷取后观察到的析出物

Fig. 6　Precipitates observed after coiling simulations

3　结论

1) 研究了采用钒微合金化，且碳和氮含量不同的 TWIP 钢的热加工和应变诱导析出行为。在热加工温度范围内，钒的应变诱导析出较为迟缓，只在 0.6% C-0.2% V 或 1% C-0.1% V 的成分组合条件下发生。将碳含量降低到 0.2% 时，只在较低温度(650 ~ 700 ℃)的卷取模拟条件下才能观察到析出物。

2) 在不发生应变诱导析出的情况下，再结晶动力学不受固溶状态的钒含量或基本成分从 20% Mn-1.5% Al 至 30% Mn-0% Al 的变化的影响。不过，碳含量增加会使软化率略有提高。

3) 在发生应变诱导析出的情况下，静态软化被明显推迟。另外，还观察到回复对软化动力学有较大贡献。

鸣谢

作者对 RCFS 项目(编号 RFSR-CT-2010-00018)的资金支持谨表谢意。(下转第 93 页)

and Specialty Gases, 2007,25(2):43-45.
(王红霞,陈奇峰. 大容积钢质无缝气瓶致脆风险的防范措施[J]. 低温与特气,2007,25(2):43-45.)
[5] Xie Weili, Chen Dehua, Wan Zhiming, *et al*. Normalizing property and application for micro-alloyed medium-carbon non-quenched steel [J]. Heat Treatment Technology And Equipment, 2010,31(5):35-39.
(谢维立,陈德华,王志明,等. 中碳微合金非调质钢的正火性能及应用[J]. 热处理技术与装备,2010,31(5):35-39.)
[6] Andrews K W. Empirical formulae for the calculation of some trasformation temperatures [J]. J. Iron and Steel Inst,1965,203: 721-725.
[7] Lu Zaiqing, Xu Guoqing, Cui Runjiong, *et al*. Analyze and summarize for micro-alloyed non-quenched steel [J]. Material of Mechanical Engineering, 1985(3):10 -16.
(陆在庆,徐国庆,崔润炯,等. 微合金非调质钢的分析与综述[J]. 机械工程材料,1985(3):10 -16.)
[8] Wan Chuanya. Subcritical quenching of steel [J]. Heat Treatment of Metal, 1980(2):1 -15.
(王传雅. 钢的亚温淬火[J]. 金属热处理,1980(2):1 -15.)
[9] Xing Xianjun . Mechnism research on modification by twice-normalizing for 34Mn2V [J]. Pressure Vessel, 1993,10(2):1-13.
(邢献军. 34Mn2V 气瓶用钢亚温二次正火低温改性机理研究[J]. 压力容器,1993,10(2):1 -13.)
[10] You Hongxin, Xing Xianjun, Jin Junian, *et al*. Subcritical normalizing to improve low-temperature toughness of 34Mn2V [J]. Heat Treatment of Metal, 2000(12):11-13.
(由宏新,邢献军,金巨年,等. 亚温正火提高 34Mn2V 钢低温韧性[J]. 金属热处理,2000(12):11-13.)

编辑　杨冬梅

(上接第 73 页)

参考文献

[1] Bouaziz O. High manganese austenitic twinning induced plasticity steels: A review of the microstructure properties relationships [J]. Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2011, 15:141-168.
[2] Scott C. Precipitation strengthening in high manganese austenitic TWIP steels [J]. International Journal of Materials Research, 2011,102: 538-549.
[3] Yen H W. Interactions between deformation-induced defects and carbides in a vanadium-containing TWIP steel [J]. Scripta Materialia, 2012,66: 1018-1023.
[4] Fernández A I, López B, Rodriguez-Ibabe J M. Relationship between the austenite recrystallized fraction and the softening measured from the interrupted torsion test technique [J]. Scripta Materialia, 1999, 49: 543-549.
[5] Llanos L. Study of recrystallization in high manganese steels by means of the EBSD technique [J]. Materials Science Forum, 2013,753: 442-448.
[6] Akben M G, Bacroix B, Jonas J J. Effect of vanadium and molybdenum addition on high temperature recovery, recrystallization and precipitation behavior of niobium-based microalloyed steels [J]. Acta Metall, 1983, 31: 161-174.
[7] Wahabi M El, Cabrera J M, Prado J M. Hot working of two AISI 304 steels: a comparative study [J]. Materials Science and Engineering, 2003, A343: 116-125.
[8] Medina S F, Quispe A. Improved model for static recrystallization kinetics of hot deformed austenite in low alloy and Nb/V microalloyed Steels [J]. ISIJ Int. , 2001, 41:774-781.

(孙运涌译,王瑞珍校)

编辑　杨冬梅