

Ti-Nb 微合金钢中第二相在奥氏体中的析出行为研究

刘 坤¹, 甘晓龙^{1*}, 王文军², 熊自柳², 刘 斌³, 杨 扬¹

(1. 武汉科技大学材料科学与工程学院, 湖北 武汉 430081; 2. 中信金属股份有限公司, 北京 100004; 3. 宝钢中央研究院, 湖北 武汉 430080)

摘 要: 基于微合金复合第二相的固溶析出与形核长大理论, 构建了 0.06%C-0.17%Ti-0.03%Nb 微合金钢中 (Ti, Nb)C 复合第二相在奥氏体中析出的热力学与动力学模型, 并绘制了第二相析出物在奥氏体中的形核率-温度 (NrT) 曲线和析出-时间-温度 (PTT) 曲线, 试验钢的 NrT 曲线呈现反“C”型特征, PTT 曲线则呈现典型的“C”型特征, 最大形核率温度与最快析出温度约为 900 °C。通过应力松弛试验验证了理论计算结果。采用 TEM 透射电镜对应力松弛试验典型试样中的第二相析出物进行了表征, 结果表明第二相析出物与基体之间满足 N-W 取向关系, 主要为奥氏体中析出的 (Ti, Nb)C 复合碳化物。

关键词: 第二相析出; 理论计算; NrT 曲线; PTT 曲线; 应力松弛

中图分类号: TG142

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2026)03-0156-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2026.03.018

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
与
作
者
互
动
聊
科
研

Precipitation behavior of the second phase in austenite in Ti-Nb microalloyed steel

LIU Kun¹, GAN Xiaolong^{1*}, WANG Wenjun², XIONG Ziliu², LIU Bin³, YANG Yang¹

(1. College of materials science and engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, Hubei, China; 2. CITIC Metal Co., Ltd, Beijing 100004, China; 3. Baosteel Central Research Institute, Wuhan 430080, Hubei, China)

Abstract: Based on the solid solution precipitation and nucleation growth theory of the second phase of microalloyed composite, a thermodynamic and kinetic model for the precipitation of the (Ti, Nb)C composite second phase in austenite in 0.06%C-0.17%Ti-0.03%Nb microalloyed steel was constructed, and the nucleation rate-temperature(NRT) curve and precipitation-time-temperature(PTT) curve of the second phase precipitates in austenite were drawn. The NrT curve of the test steel showed an anti "C" type feature, while the PTT curve showed a typical "C" type feature. The peak nucleation rate was observed at approximately 900 °C, a temperature which also corresponds to the optimum point for precipitation kinetics. The theoretical results were verified by stress relaxation test. TEM were used to characterize the second phase precipitates in the typical samples of stress relaxation test. The results showed that the second phase precipitates and the matrix met the N-W orientation relationship, mainly composed of (Ti, Nb)C composite carbides precipitated in austenite.

Key words: second phase precipitation; theoretical calculation; NrT curve; PTT curve; stress relaxation

收稿日期: 2026-01-19; 修回日期: 2026-02-03; 接受日期: 2026-02-09

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52474365)。

作者简介: 刘坤, 2002 年出生, 男, 山东济南人, 硕士研究生, 主要研究方向为高性能钢铁材料, E-mail: liukun020307@163.com; * 通信作者: 甘晓龙, 1984 年出生, 男, 湖北荆州人, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能钢铁材料研发, E-mail: ganxiaolong@wust.edu.cn。

0 引言

钢铁材料是国民经济的关键支撑,也是 21 世纪不可或缺的重要结构材料。其持续发展为国家建设供应了必需的原材料,极大地促进了我国的工业化与现代化进程。低合金高强度钢 (HSLA) 具有优异的综合性能,广泛应用于汽车制造、交通运输等国民经济支柱产业^[1-3]。

在低合金高强度钢中,为实现强度的有效提升并兼顾良好的成型性,一种常见的合金设计策略是引入 Nb、V、Ti 等强碳氮化物形成元素,并配合控轧控冷工艺。此方法的核心在于利用细晶强化与沉淀强化二者的协同作用。在 Ti、V、Nb、Mo 等常用微合金元素中,Ti 的析出强化潜力尤为突出。这主要归因于 TiC 具有最小的理论密度与理想的晶体结构,其产生的晶粒细化效果强于 NbC 与 VC,并且 Ti 的析出行为贯穿于整个热加工过程^[4-5]。因此,构建以 Ti 为核心的复合微合金化体系,以充分协同细晶强化与第二相粒子强化(沉淀强化)的作用,是当前一条极具研究价值的技术路径。

微合金钢在奥氏体区热轧过程中的析出行为一直是该领域研究的重点关注方向。现有研究工作主要沿两个方向展开:其一,借助应力松弛、高温流变曲线等力学测试手段,试验测定析出动力学曲线^[6-8];其二,通过建立经典理论或数值计算模型,从理论上预测其析出动力学行为^[9-11]。然而,多数数值模型在构建时需引入若干可调参数,用以弥合与试验数据间的差距,这不可避免地会削弱模型本身的预测性能。雍岐龙^[12]基于经典形核长大理论与 Avrami 方程,发展了一套用以描述高强度低合金钢(HSLA)中微合金碳氮化物析出行为的解析理论,据此建立了相应的动力学解析模型。该模型的优势在于未包含任何用于拟合预测结果与试验数据的可调参数,从而显著提升了其可靠性与普适性。

方芳等^[13]应用该模型研究了 V 微合金钢中的析出动力学,结果表明,V(C,N)在奥氏体中析出的模型预测结果与试验数据吻合良好。陈俊^[14]、ZHANG 等人^[15-16]在 Ti-V、Ti-V-Mo 等多元复合微合金钢的研发中,通过理论计算复合析出相在铁基体中的沉淀析出热力学与动力学,为热处理及轧制工艺参数的确定与优化提供了理论依据。

前人针对低碳含钛微合金钢的研究,其碳含量多不低于 0.1%,且析出物在奥氏体中的鼻尖温度较高(通常高于 1 000 ℃)^[5,17]。对于碳含量低于 0.1% 的体系,则主要集中于铁素体中的析出行为^[14-15]。

即便在碳含量接近的文献[18]中,微合金元素的种类与配比也与研究存在明显区别,因此其析出行为特征不直接适用于研究中的具体成分体系。为此,选取低碳 Ti-Nb 微合金钢(成分约为 0.06C-0.17Ti-0.03Nb)作为研究对象,从微合金元素在奥氏体中的析出热力学与动力学出发,结合变形过程中奥氏体的形变诱导析出行为,建立了析出动力学模型。通过该模型,计算得到了 Ti-Nb 复合第二相析出相在奥氏体中的形核参数,并绘制了试验钢的析出动力学曲线,同时采用应力松弛试验对理论计算结果进行了验证。相关研究结果可为试验钢工业化生产时变形工艺的制定提供理论依据。

1 试验材料与计算方法

1.1 试验材料

试验钢的化学成分如表 1 所示。采用 Gleeble-1500D 热模拟试验机进行热模拟试验,工艺路线如图 1 所示。首先,将热模拟试样以 20 ℃/s 加热到 1 250 ℃并保温 5 min,使其奥氏体化均匀,奥氏体化过程结束后,以 10 ℃/s 的冷速分别冷却至 875、900、925、950、975、1 000 ℃,保温 2 s 后以 0.1 s⁻¹ 的应变速率变形 20%,变形后应力松弛 30 min,然后水淬至室温。

表 1 试验钢化学成分
Table 1 Chemical composition of test steel %

C	Si	Mn	P	S	Nb	Cr	Ti	Als	N	Fe
≤0.07	≤0.20	≤1.65	0.015	0.004	0.03	0.35	0.17	0.025	0.003	Bal.

1.2 模型基本假设

为了更好的建立(Ti, Nb)C 复合析出物在奥氏体中的析出热力学与动力学模型,特提出如下假设:假设一,高温时 TiN 就已全部析出,即在全固溶时扣除掉 TiN 中所含的 Ti 元素含量;假设二,各析出物满足理想化学配比;假设三,析出物在位错线上形核,且形核率迅速衰减为零^[12]。

1.3 热力学计算模型的建立

TiC 与 NbC 均属于具有 NaCl 型面心立方结构的 MC 型碳化物。二者晶体结构相同、金属原子的外层价电子构型相似,且原子尺寸差异小于 8%~10%,因而能够完全互溶,形成连续固溶体(Ti, Nb)C。当特定成分的钢材在给定温度下处于热力学平衡态时,其内的(Ti, Nb)C 三元第二相会具有一个确定的化学组成,即(Ti_x, Nb_y)C。假设固溶形成 1 mol(Ti, Nb)C,则其是由 x mol 的 TiC 和 y mol 的 NbC 组成,考虑式(1)~(3)几个化学反应^[12]。

$$\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C} = x[\text{TiC}] + y[\text{NbC}] \quad (1)$$

$$x[\text{TiC}] = x[\text{Ti}] + x[\text{C}] \quad (2)$$

$$y[\text{NbC}] = y[\text{Nb}] + y[\text{C}] \quad (3)$$

对于 (Ti, Nb)C 整体, 则可看作为式(4)。

$$\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C} = x[\text{Ti}] + y[\text{Nb}] + [\text{C}] \quad (4)$$

化学反应式(1)~(3)对应的平衡常数如式(5)~(7)^[12]所示。

将式(5)~(7)联立相乘, 即可推导出式(8), 这对应于将反应式(1)(2)与(3)相加得到反应式(4)。

$$K_1^{\theta} = \frac{[\text{TiC}]^x \cdot [\text{NbC}]^y}{\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C}} = x^x \cdot y^y \quad (5)$$

$$K_2^{\theta} = \frac{[\text{Ti}]^x \cdot [\text{C}]^x}{[\text{TiC}]^x} = \frac{[\text{Ti}]^x \cdot [\text{C}]^x}{x^x} \quad (6)$$

$$K_3^{\theta} = \frac{[\text{Nb}]^y \cdot [\text{C}]^y}{[\text{NbC}]^y} = \frac{[\text{Nb}]^y \cdot [\text{C}]^y}{y^y} \quad (7)$$

$$K_4^{\theta} = \frac{[\text{Ti}]^x \cdot [\text{Nb}]^y \cdot [\text{C}]}{\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C}} = [\text{Ti}]^x \cdot [\text{Nb}]^y \cdot [\text{C}] \quad (8)$$

根据 Hudd 等人的工作, TiC 与 NbC 的二元相固溶度积公式在 (Ti_x, Nb_y)C 体系中依然可以分别适用^[12]。

$$K_2^{\theta} = (K_{\text{TiC}}^{\theta})^x = \left\{ \frac{[\text{Ti}] \cdot [\text{C}]}{[\text{TiC}]} \right\}^x = \left\{ \frac{[\text{Ti}] \cdot [\text{C}]}{x} \right\}^x \quad (9)$$

$$K_3^{\theta} = (K_{\text{NbC}}^{\theta})^y = \left\{ \frac{[\text{Nb}] \cdot [\text{C}]}{[\text{NbC}]} \right\}^y = \left\{ \frac{[\text{Nb}] \cdot [\text{C}]}{y} \right\}^y \quad (10)$$

据此, 以 Ti、Nb、C 依次表示钢中钛、铌、碳的质量分数, 并基于以下两个约束条件: ①固溶于奥氏体中的钛、铌、碳含量需满足其相应的固溶度积公式; ②析出相 (Ti_x, Nb_y)C 中的钛、铌、碳原子数须符合理想的化学计量比, 可推导出关系式(11)~(15)^[12]。

$$\lg \frac{[\text{Ti}] \cdot [\text{C}]}{x} = A_1 - B_1/T \quad (11)$$

$$\lg \frac{[\text{Nb}] \cdot [\text{C}]}{y} = A_2 - B_2/T \quad (12)$$

$$\frac{\text{Ti} - [\text{Ti}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{x A_{\text{Ti}}}{A_{\text{C}}} \quad (13)$$

$$\frac{\text{Nb} - [\text{Nb}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{y A_{\text{Nb}}}{A_{\text{C}}} \quad (14)$$

$$x + y = 1 \quad (15)$$

式中, A₁、B₁、A₂、B₂ 分别为 TiC 和 NbC 在奥氏体中固溶度积公式 $\lg \{[\text{M}][\text{C}]\} = A - B/T$ 中的常数, A_{Ti}、A_{Nb}、A_C 则分别表示钛、铌、碳元素的相对原子质量。

结合 TiC 和 NbC 在奥氏体中的固溶度积公式^[12](公式(16)(17)), 联立求解式(11)~(15)即可得

到温度 T 下 Ti、Nb、C 元素在基体中的平衡固溶量 [Ti]、[Nb]、[C] 以及 (Ti_x, Nb_y)C 相中的 x 、 y 五个未知量。

$$\lg \{[\text{Ti}][\text{C}]\}_y = 5.33 - 10\,475/T \quad (16)$$

$$\lg \{[\text{Nb}][\text{C}]\}_y = 3.89 - 8\,030/T \quad (17)$$

1.4 动力学计算模型的建立

沉淀析出的热力学驱动力源于相关合金元素在基体中的过饱和状态, 即其实际浓度偏离平衡固溶度的程度。各元素的平衡固溶度可通过固溶度积公式进行理论估算。基于此, 通过计算相关元素的实际固溶度与平衡固溶度之差(即过饱和度), 便可推导出沉淀析出相变的自由能。每摩尔第二相沉淀析出反应的自由能 ΔG_m 见式(18)^[12]。

$$\Delta G_m = -19.144\,6B + 19.144\,6T \{A - \lg(\Pi[\text{M}]^{v_i})\} \quad (18)$$

式中: A 与 B 为 TiC 与 NbC 在奥氏体中复合析出物 Ti_xNb_yC 的固溶度积中的常数, 可以根据计算得到的活度 x 、 y 来计算 Ti_xNb_yC 在奥氏体中的固溶度, 见式(19)。

$$\lg \{[\text{Ti}][\text{Nb}][\text{C}]\} = A_1x + x \lg x + A_2y + y \lg y - [B_1x + B_2y]/T = A' - B'/T \quad (19)$$

显然, 当且仅当各元素的固溶质量分数 $[\text{M}]$ 等于其平衡固溶量 $[\bar{\text{M}}]$ 时, $\Delta G_m = 0$, 系统处于第二相溶解与析出的平衡态。一旦 $[\text{M}]$ 超过 $[\bar{\text{M}}]$, ΔG_m 便为负值, 从而驱动第二相沉淀析出; 反之, 若 $[\text{M}]$ 低于 $[\bar{\text{M}}]$, 则 ΔG_m 为正值, 溶解反应将成为主导。

进一步, 在相变动力学中, 体积自由能 ΔG_v 是一个关键参数, 其值可由摩尔自由能 ΔG_m 与第二相摩尔体积 V_{sp} 相除求得, 见式(20)。

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_m}{V_{\text{sp}}} \quad (20)$$

第二相的摩尔体积 V_{sp} 可以根据 TiC 和 NbC 的点阵常数和线胀系数采用线性内插法由式(21)求得。

$$V_{\text{sp}} = \left\{ \{a_1 \times [1 + b_1 \times (T - T_0)]\}^3 \cdot x + \{a_2 \times [1 + b_2 \times (T - T_0)]\}^3 \cdot y \right\} \times N_A / Z \quad (21)$$

式中, a_1 、 a_2 为 TiC 和 NbC 在室温下的点阵常数, 分别为 0.431 76 nm 和 0.446 99 nm; b_1 、 b_2 为 TiC 和 NbC 的线胀系数, 分别为 $7.86 \times 10^{-6}/\text{K}$ 和 $7.02 \times 10^{-6}/\text{K}$; N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.022\,045 \times 10^{23}$ 个/mol; Z 为每个晶胞中的原子数, 由于 TiC 和 NbC 均为面心立方晶胞, 故 Z 取 4。

众多试验观测证实, 位错对形核过程具有显著

的促进作用。这一方面源于在位错线上形核可以弛豫部分应变能, 从而降低形核势垒; 另一方面, 位错管道可作为溶质快速扩散的短程路径, 为富溶质核胚的形成创造有利条件。Cahn 最早建立了位错形核的理论模型, 该模型假设新相核胚沿位错线生长, 且其垂直于位错线的横截面为圆形, 并定义此圆截面直径为 d 。在此次计算中, 我们在此基础上对其进行了优化, 即在位错线形核时, 假设新相核胚为球形, 直径为 d ; 单位长度位错能量为 A , 对于刃型位错, $A = Gb^2/[4\pi(1-\nu)]$, 对于螺型位错, $A = Gb^2/(4\pi)$, G 为切变弹性模量, MPa, 可由式 (22) 计算得到; ν 为泊松比, 取 $\nu=0.32$; b 为位错柏氏矢量。

$$G_{\gamma-\text{Fe}} = 96\,469.7 - 43.47T \quad (22)$$

由此得到直径为 d 的核胚的自由能变化 ΔG_d , 见式 (23)^[12]。

$$\Delta G_d = \frac{1}{6}\pi d^3 \Delta G_V + \pi d^2 \sigma - Ad \quad (23)$$

其中, σ 为 $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C}$ 与奥氏体的比界面能, 同样可以根据 TiC 和 NbC 与奥氏体的比界面能由线性内插法计算得到, 见式 (24) ~ (26)。

$$\sigma_{\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C}-\gamma} = [A_1x + A_2y] - [B_1x + B_2y] \times 10^{-3}T \quad (24)$$

$$\sigma_{\text{TiC}-\gamma} = 1.236\,0 - 0.557\,0 \times 10^{-3}T \quad (25)$$

$$\sigma_{\text{NbC}-\gamma} = 1.343\,5 - 0.605\,4 \times 10^{-3}T \quad (26)$$

$$\text{令 } \frac{\partial \Delta G_d}{\partial d} = 0, \text{ 可以得到式 (27) (28)。}$$

$$d_d^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \left[1 + (1+\beta)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (27)$$

$$d_d = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \left[1 - (1+\beta)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (28)$$

式中 β 为形核影响参量, $\beta = \frac{A\Delta G_V}{2\pi\sigma^2}$ 。由于 ΔG_V 为负值, 所以 β 也为负值, 而且仅当 $(1+\beta) \geq 0$ 时, $\frac{\partial \Delta G_d}{\partial d} = 0$ 才有实根, 且为 2 个实根, 其中, 较小的尺寸 d_d 对应于亚临界稳定核胚。此类核胚处于亚稳态, 既不会自发长大, 也不会自动溶解消散。较大的尺寸 d_d^* 则对应临界核心尺寸, 任何尺寸略超过此值的核胚将转变为新相晶核并开始自发生长。临界形核功 ΔG_d^* 在数值上等于临界核心尺寸与亚临界稳定核胚尺寸二者形核自由能之差^[12], 见式 (29)。

$$\Delta G_d^* = \Delta G(d_d^*) - \Delta G(d_d) = \frac{16\pi\sigma^3}{3\Delta G_V^2} (1+\beta)^{\frac{3}{2}} \quad (29)$$

位错线上形核的潜在位置数量主要由母相中的位错密度 ρ 决定。若取位错核心管道直径为 $2b$, 则位错在母相中所占据的体积分数可近似为 $\pi\rho b^2$ 。

基于此几何关系, 位错线上的形核率 I_d 可表达为式 (30)^[12]。

$$I_d = K d_d^{*2} \cdot \pi\rho b^2 \cdot \exp \left[-\frac{\frac{2}{3}Q + (1+\beta)^{3/2} \Delta G_d^*}{kT} \right] \quad (30)$$

式中, K 为与温度无关的常数。尽管长期以来大量研究致力于其精确求解, 但迄今仍未获得公认的精确定值。因此, 形核率迄今无法得到准确的定量计算结果, 故引入相对形核率 $\lg(I_d/K)$, 计算方式如式 (31) 所示。

$$\lg(I_d/K) = \lg \left\{ d_d^{*2} \cdot \pi\rho b^2 \cdot \exp \left[-\frac{\frac{2}{3}Q + (1+\beta)^{3/2} \Delta G_d^*}{kT} \right] \right\} \quad (31)$$

b 为柏氏矢量; k 为玻尔兹曼常数, 1.38×10^{-23} J/K; Q 为晶内扩散激活能, 可由 Ti 和 Nb 在奥氏体中的扩散激活能计算, $Q_{\text{Ti}-\gamma} = 251\,000$ J/mol, $Q_{\text{Nb}-\gamma} = 266\,500$ J/mol, Q 的计算公式见式 (32)。

$$Q = \frac{Q_{\text{Ti}-\gamma} \cdot x + Q_{\text{Nb}-\gamma} \cdot y}{N_A} \quad (32)$$

同时, K 对相变的 TTT 曲线 (相转变量-温度-时间) 的形状也不会产生影响, 只会影响其在时间轴上的相对位置。因此, 也可以通过相关的理论计算得到相变的 TTT 曲线。假设第二相在位错线形核, 并且形核率迅速衰减为零。且规定 5% 的转变量为相变开始, 95% 的转变量为相变完成, 则可得到沉淀开始时间 $t_{0.05}$ 随着沉淀温度 T 变化的曲线^[12], 见式 (33)。

$$\lg \frac{t_{0.05}}{t_0} = -1.289\,94 - 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{(1+\beta)^{3/2} + \frac{5}{3}Q}{kT} \quad (33)$$

将该曲线向右平移 $1.766\,4/n$ (n 为相变过程的时间指数, 此处 n 的值为 1) 个时间数量级, 即可得到沉淀完成时间 $t_{0.95}$ 随着沉淀温度 T 变化的曲线^[12], 见式 (34)。

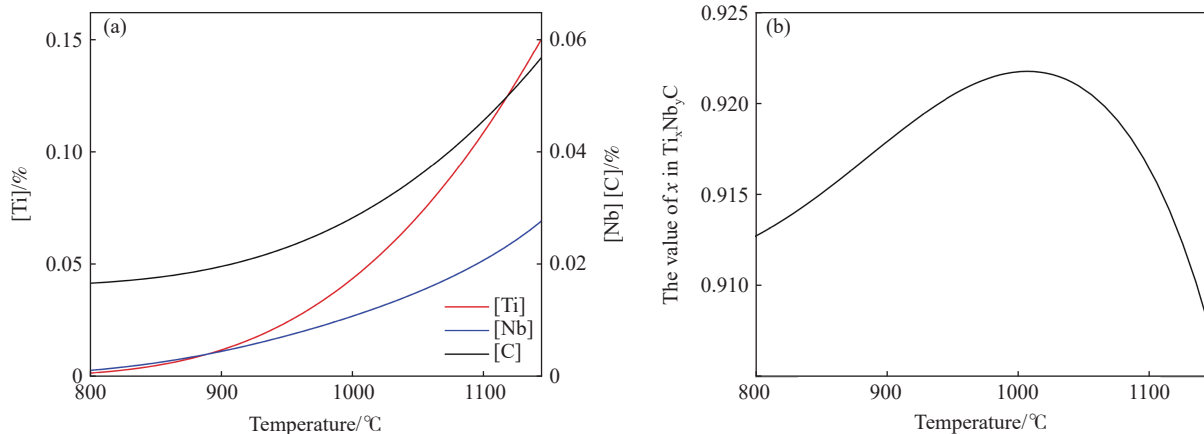
$$\lg \frac{t_{0.95}}{t_0} = 0.476\,50 - 2\lg d_d^* + \frac{1}{\ln 10} \times \frac{(1+\beta)^{3/2} + \frac{5}{3}Q}{kT} \quad (34)$$

2 结果与讨论

2.1 Ti、Nb、C 元素的固溶与析出

通过公式 (11) ~ (17), 可以得到如表 2 所示的部分热力学数据的计算结果, 并绘制了图 1 所示的试验钢中 Ti、Nb、C 元素在不同温度下的平衡固溶量 [Ti]、[Nb]、[C], 以及 $\text{Ti}_x\text{Nb}_y\text{C}$ 中系数 x 随温度的

变化关系。可以看出,随温度降低,各元素固容量均减少,其中 Ti 固容量迅速下降, Nb 固容量下降较缓,表明 Ti 的析出速率更快。图 1(b) 中 x 值始终高于 0.9, 这进一步证实复合析出物中 TiC 的占比远高于 NbC, 即 TiC 是析出的主导相。该结果与图 1(a) 中观察到的 Ti 固容量快速下降的现象相吻合, 共同说明在试验钢的析出序列中, TiC 优先并大量析出。



(a) 试样钢中 [Ti]、[Nb]、[C] 随温度的变化; (b) Ti_xNb_yC 中系数 x 随温度的变化

图 1 热力学计算结果

Fig. 1 Thermodynamic calculation results

2.2 形核率与 PTT 曲线

基于公式 (27)(29) 可分别计算临界形核尺寸与临界形核功; 结合公式 (31)(33)(34) 则可进一步计算相对形核率以及析出开始 P_s 与结束时间 P_f 。相关计算结果汇总于表 3。利用复合析出物 (Ti, Nb)C 在位错线上形核时的相对形核率 $\lg(I_d/K)$ 的计算结果, 得到了如图 2 所示的相对形核率-温度关系曲线 (NrT 曲线)。由该曲线可以观察到, NrT 曲线呈现出反 C 形状, 说明存在一个最大形核率温度, 即鼻尖点温度, 在该温度下沉淀可以获得最为细小的析出物尺寸。此时鼻尖点温度在 800 ~ 900 °C 并没有随析出温度产生明显差异, 即可在相当大的温度范围内获得接近最大的形核率, 从而获得细小的析出物尺寸。

表 3 动力学计算数据
Table 3 Dynamics calculation data

Temperature/°C	d_d^*/nm	$\Delta G_d^*/J$	I_d/K	P_s/s	P_f/s
1 100	2.779 1	3.378E-18	-74.73	77.83	79.60
1 050	1.568 5	1.025E-18	-28.71	32.17	33.94
1 000	1.111 4	4.882E-19	-19.34	23.19	24.96
975	0.975 1	3.656E-19	-17.45	21.51	23.27
950	0.871 1	2.835E-19	-16.31	20.58	22.35
925	0.789 0	2.259E-19	-15.61	20.11	21.87
900	0.722 5	1.837E-19	-15.18	19.92	21.68
875	0.667 5	1.520E-19	-14.93	19.92	21.68

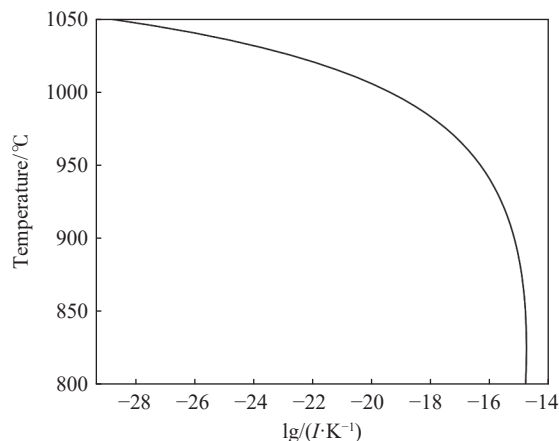


图 2 (Ti, Nb)C 在奥氏体析出的 NrT 关系曲线

Fig. 2 NrT relationship curve corresponding to the precipitation of (Ti, Nb)C in austenite

利用计算得到的析出开始与结束时间即可得到相对析出-时间-温度 (PTT) 图 (见图 3), 其中, P_s 表示析出开始的时间, P_f 表示析出结束的时间。计算得到的 PTT 曲线呈现出明显的 C 型曲线, 鼻尖点温度大概在 900 °C 附近, 表明此时第二相析出物具有最快的析出时间。

2.3 应力松弛试验

不同试样的应力松弛曲线如图 4 所示。由图可

见, 试样的应力松弛大致涵盖三个典型阶段: 初始阶段应力随时间近似线性下降, 对应于变形后的弹性回复过程; 随后曲线出现明显平台, 斜率显著降低, 部分试样甚至表现出应力回升, 此阶段主要由析出强化主导, 平台起始拐点标志析出开始; 最后曲线再次转入缓慢下降阶段, 标志着析出基本完成, 同时析出相开始粗化。由此可确定各试样析出过程的开始时间与结束时间, 如表 4 所示, 根据上述数据绘制了试验钢的 PTT 曲线, 如图 5 所示。

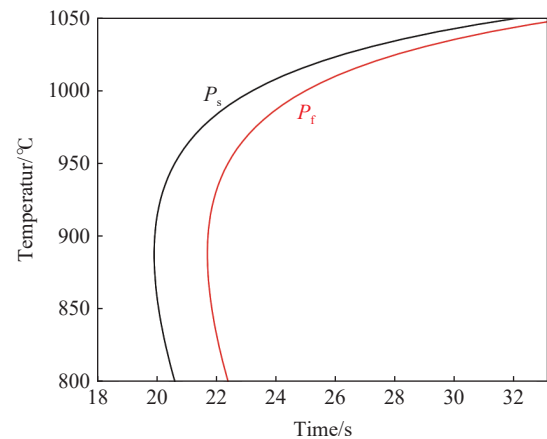


图 3 试验钢析出过程的 PTT 理论计算曲线
Fig. 3 Theoretically calculated PTT curves for the precipitation process in the test steel

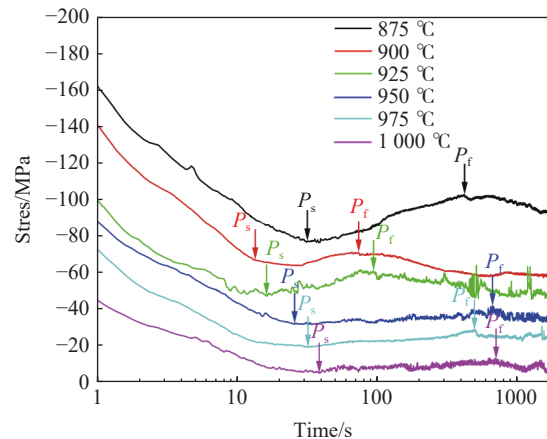


图 4 不同试样的应力松弛曲线
Fig. 4 Stress relaxation curves of different samples

试验钢的 PTT 曲线呈现典型的“C”型特征, 其析出鼻尖温度约为 900 °C。该结果与试验预测吻合。

2.4 析出物分析

为分析第二相析出颗粒的微观形貌、尺寸及成分, 对 900 °C 温度下应力松弛试样进行了透射电镜

(TEM) 观察, 析出物形貌如图 6 所示, 并采用能谱仪(EDS)对其中的多个析出物进行了成分分析, 如图 7 所示。结果表明, 析出物主要为 Ti、Nb、C 元素组成的复合碳化物。采用线性截距法对析出物的尺寸进行了统计, 经测量, 析出物平均直径为 25.75 nm, 粒径分布情况如图 8 所示。

表 4 不同试样析出的开始时间与结束时间
Table 4 Start time and end time of precipitation of different samples

Temperature/°C	Precipitation start time/s	Precipitation finish time/s
875	32.4	431.4
900	14.0	74.0
925	18.2	100.0
950	26.6	690.0
975	33.4	516.8
1 000	39.8	756.8

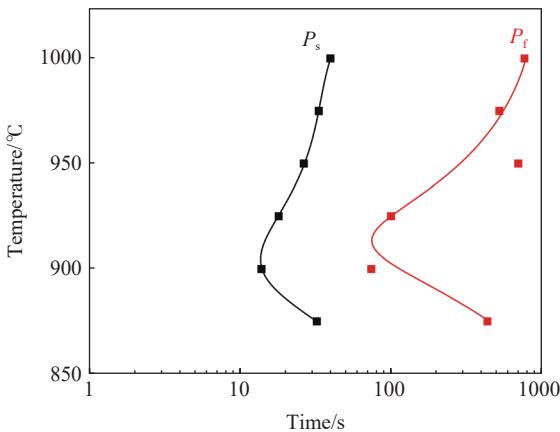


图 5 试验钢的 PTT 曲线
Fig. 5 PTT curves of test steel

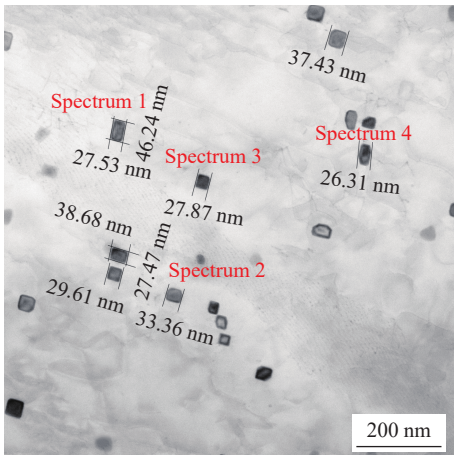
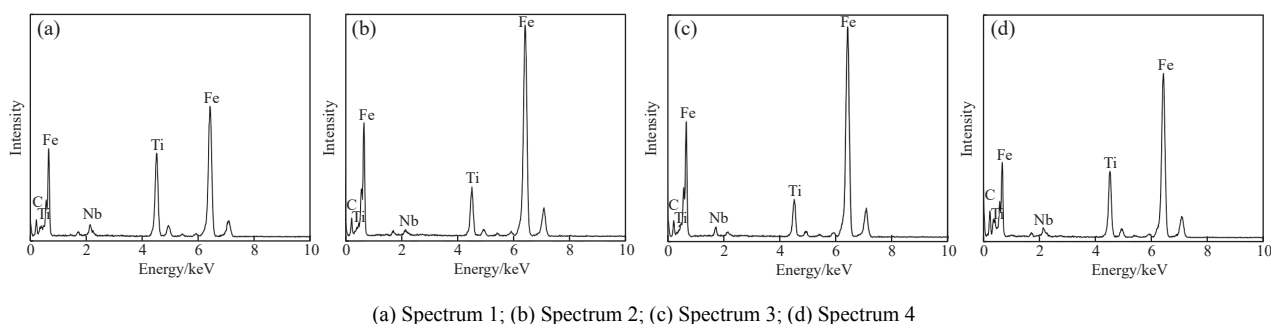


图 6 析出物形貌
Fig. 6 Precipitate morphology



(a) Spectrum 1; (b) Spectrum 2; (c) Spectrum 3; (d) Spectrum 4

图7 EDS成分分析

Fig. 7 EDS compositions analysis

为明确 Ti-Nb 微合金钢中碳化物的晶体结构与析出特征,对 900 °C 下应力松弛试样中具有典型尺寸的析出物进行了高分辨透射电镜 (TEM) 表征。图 9(a) 为析出物的高分辨像,通过对该区域进行傅里叶变换 (FFT) 分析,获得了析出物与铁素体基体的复合衍射花样 (图 9(b)),该析出物为具有 NaCl 型晶体结构的 (Ti, Nb)C,此结果与模型构建时所采用的 MC 型碳化物假设一致。此外,析出物与基体之间满足 N-W(Nishiyama-Wassermann) 取向关系^[19],即: $(111)_{(Ti, Nb)C} // (011)_{\alpha-Fe}$, $[0-11]_{(Ti, Nb)C} // [100]_{\alpha-Fe}$ 。从而表明应力松弛过程中的析出物主要在奥氏体区析出。图 9(c) 为经反傅里叶变换 (IFFT) 重构的析出物晶格像,其中蓝色区域为所选区域的晶面强度,红色区域为选取的十个晶面,分别对应图 9(d₁)(d₂),经测量 (图 9(d₁)) 得试验钢的 (111) 面

间距 $d_{(111)}_{(Ti, Nb)C} = 0.2509 \text{ nm}$, 据此计算晶格常数为 $a = 0.435 \text{ nm}$ 。

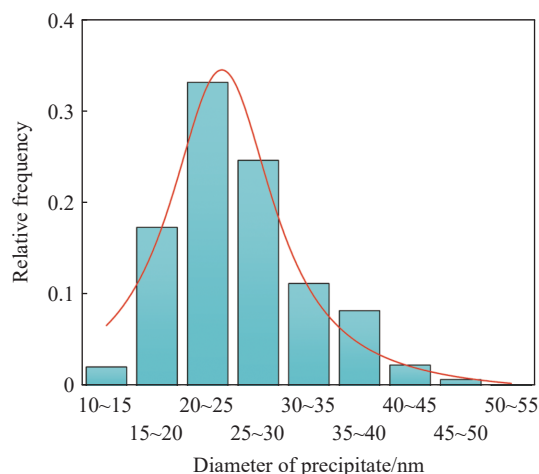


图8 析出物粒径统计

Fig. 8 Statistical diagram of precipitate particle size

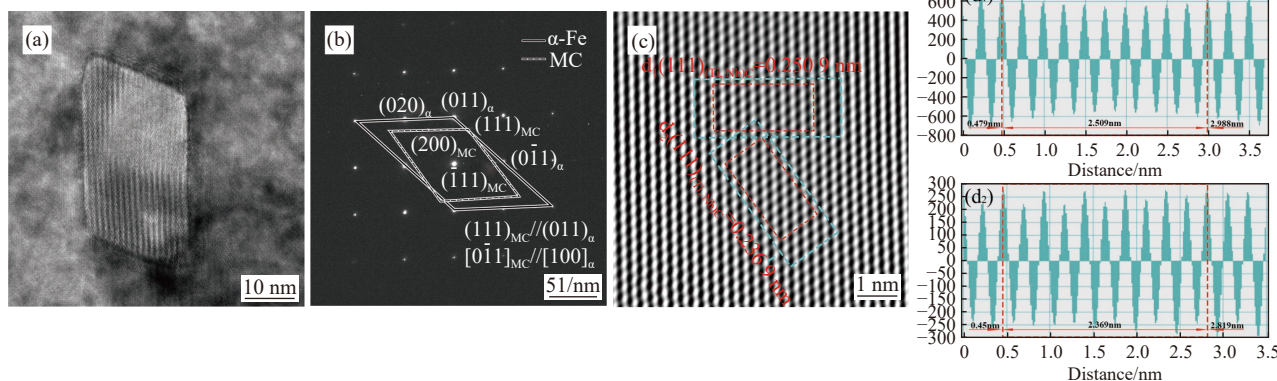
(a) 试样的高分辨图像; (b) 傅里叶变换; (c) 反傅里叶变换; (d₁)(d₂) 不同晶面间距测量区域

图9 典型尺寸析出物高分辨表征

Fig. 9 High resolution characterization of typical size precipitates

3 结论

1) 基于复合第二相析出的固溶析出理论与经典形核长大理论,构建了 0.06% C-0.17% Ti-0.03% Nb 微合金钢中 (Ti, Nb)C 复合第二相在奥氏体中析出的热力学与动力学模型。

2) 绘制了试验钢中 (Ti, Nb)C 析出物在奥氏体中的形核率-温度 (NrT) 曲线与时间-温度-析出 (PTT) 曲线, NrT 曲线呈现反“C”型特征, PTT 曲线则呈现典型的“C”型特征,最大形核率温度与最快析出温度均为 900 °C 左右,与应力松弛试验结果

吻合。

3) 试验钢中的典型析出物为具有 NaCl 型晶
体结构的 (Ti, Nb)C, 析出物与基体之间满足 N-W

(Nishiyama-Wassermann) 取向关系, 即: $(111)_{(Ti, Nb)C} // (011)_{\alpha-Fe}$, $[0-11]_{(Ti, Nb)C} // [100]_{\alpha-Fe}$, 表明该类析出物主要是在奥氏体中析出。

参考文献

- [1] ZHANG K, YONG Q L, SUN X J, *et al.* Effect of coiling temperature on micro structure and mechanical properties of Ti-V-Mo complex microalloyed ultra-high strength steel[J]. *Acta Metallurgica sinica*, 2016, 52(5): 529-537.
(张可, 雍岐龙, 孙新军, 等. 卷取温度对 Ti-V-Mo 复合微合金化超高强度钢组织及力学性能的影响[J]. *金属学报*, 2016, 52(5): 529-537.)
- [2] KIM W Y, SONG W S, SEO J S, *et al.* Development of Ti and Mo micro-alloyed hot-rolled high strength sheet steel by controlling thermomechanical controlled processing schedule[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2013, 565430-438.
- [3] DI X J, LI M, YANG Z W, *et al.* Microstructural evolution, coarsening behavior of vanadium carbide and mechanical properties in the simulated heat-affected zone of modified medium manganese steel[J]. *Materials & Design*, 2016, 96: 232-240.
- [4] WANG L. Effects of finishing and coiling temperatures on microstructure and precipitate of Ti-V micro-alloyed steel[J]. *Journal of Materials and Metallurgy*, 2024, 23(6): 577-584.
(王丽. 终轧温度和卷取温度对 Ti-V 微合金钢组织及析出物的影响[J]. *材料与冶金学报*, 2024, 23(6): 577-584.)
- [5] PANDIT A, MURUGAIYAN A, PODDER A S, *et al.* Strain induced precipitation of complex carbonitrides in Nb-V and Ti-V microalloyed steels[J]. *Scripta Materialia*, 2005, 53(11): 1309-1314.
- [6] WANG Z Q, ZHANG H, GUO C H, *et al.* Effect of molybdenum addition on the precipitation of carbides in the austenite matrix of titanium micro-alloyed steels[J]. *Journal of materials science*, 2016, 51(10): 4996-5007.
- [7] CHEN S J, LI L J, PENG Z W, *et al.* Strain-induced precipitation in Ti microalloyed steel by two-stage controlled rolling process[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(6): 15759-15770.
- [8] NI L L, ZHANG K, YUAN W Y, *et al.* Effect of austenite deformation temperature on precipitation kinetics, microstructure and hardness of Ti-V complex microalloyed 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.)
- [9] MAUGIS P, GOUNÉ M. Kinetics of vanadium carbonitride precipitation in steel: A computer model[J]. *Acta Materialia*, 2005, 53(12): 3359-3367.
- [10] ZHANG Y, LI X H, LIU Y C, *et al.* Study of the kinetics of austenite grain growth by dynamic Ti-rich and Nb-rich carbonitride dissolution in HSLA steel: In-situ observation and modeling[J]. *Materials Characterization*, 2020, 169: 110612.
- [11] MACCHI J, TEIXEIRA J, DANOIX F, *et al.* Impact of carbon segregation on transition carbides and cementite precipitation during tempering of low carbon steels: Experiments and modeling[J]. *Acta Materialia*, 2024, 272: 119919.
- [12] YONG Q L. Secondary Phases in Steel[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006: 1.
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006: 1.)
- [13] FANG F, YIN Y Y, YONG Q L, Effect of C and N content on the behavior of V(C, N) precipitate in deformed austenite[J]. *Iron and Steel*. 2011, 46(3): 60-65.
(方芳, 尹云洋, 雍岐龙. 碳和氮含量对 V(C, N) 在形变奥氏体中析出的影响[J]. *钢铁*, 2011, 46(3): 60-65.)
- [14] CHEN J, LÜ M Y, TANG S, *et al.* Microstructure, mechanical properties and interphase precipitation behaviors in V-Ti microalloyed steel[J]. *Acta Metall Sin*, 2014, 50(5): 524-530.
(陈俊, 吕梦阳, 唐帅, 等. V-Ti 微合金钢的组织性能及相间析出行为[J]. *金属学报*, 2014, 50(5): 524-530.)
- [15] ZHANG K, LI Z D, WANG Z Q, *et al.* Precipitation behavior and mechanical properties of hot-rolled high strength Ti-Mo-bearing ferritic sheet steel: The great potential of nanometer-sized (Ti, Mo) C carbide[J]. *Journal of Materials Research*, 2016, 31(9): 1254-1263.
- [16] ZHANG K, LI Z D, SUN X J, *et al.* Development of Ti-V-Mo complex microalloyed hot-rolled 900-MPa-grade high-strength steel[J]. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2015, 28(5): 641-648.
- [17] ZHANG K, SUN X J, ZHANG M Y, *et al.* Kinetics of (Ti, V, Mo)C precipitated in γ/α matrix of Ti-V-Mo complex microalloyed steel[J]. *Acta Metall Sin*, 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.)
- [18] JUNG J G, PARK J S, KIM J, *et al.* Carbide precipitation kinetics in austenite of a Nb-Ti-V microalloyed steel[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2011, 528(16-17): 5529-5535.
- [19] LIU Y J, GAN X L, WANG S Z, *et al.* Effect of coiling temperature on microstructure and properties of a Ti-Nb microalloyed high-speed guardrail steel[J]. *Steel research international*, 2023, 94(8): 2200840.