

超细第二相粒子强化低碳微合金钢铁材料的研究

唐明华^{1,2}, 刘志义^{2*}, 胡双开³

(1. 湖南工学院 机械系, 湖南 衡阳 421002; 2. 中南大学 材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410083;
3. 湖南衡阳钢管(集团)有限公司, 湖南 衡阳 421001)

摘 要:采用 Gleeble-1500 热模拟试验机进行单向压缩热模拟试验, 研究了试验钢在形变诱导铁素体相变过程中 ZrC 粒子对铁素体晶粒细化的促进作用, 结果表明: 粒径小于 $1.0\ \mu\text{m}$ 的 ZrC 粒子作为形变和再结晶核心可以加速铁素体形核, 从而细化铁素体晶粒, 为提高 $\alpha\text{-Fe}$ 形核率, 试验钢获得超细组织的 ZrC 粒子临界体积分数是 0.6%, 当 ZrC 粒子的加入量为 0.5%、轧制变形量为 0.6 时, 轧后水冷可获得 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 的超细晶粒组织, 抗拉强度约提高 70%, 材料综合性能显著提高。

关键词: ZrC 粒子; 超细晶粒钢; 形变诱导铁素体相变

中图分类号: TG142

文献标识码: A

Study of Strengthening Low - Carbon Microalloy Steel by Adding Ultrafine Second - Phase Particles

TANG Ming-hua^{1,2}, LIU Zhi-yi^{2*}, HU Shuang-kai³

(1. Department of Mechanical Engineering, Hunan Institute Technology, Hengyang, Hunan 421002, China;
2. School of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China;
3. Hengyang Steel Tube (Group) Co. Ltd., Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: The auxo - action of ZrC particles to ferrite grain refining during deformation induced ferrite transformation of the tested steel was investigated by unidirectional compression thermal simulating experiment with Gleeble - 1500. The results show that the ZrC particles which radius less - than $1.0\ \mu\text{m}$ as a deformation and recrystallization nucleus can accelerate ferrite nucleating thus refine ferrite grain, and in order to improve $\alpha\text{-Fe}$ nucleating rate, the critical volume fraction of ZrC particles is 0.6% which leads to the ultrafine microstructure of the tested steel. When the rolling deformation is 60% and the volume fraction of ZrC particles is 0.5% the fine structure with a grain size of $3\sim 4\ \mu\text{m}$ was obtained, tensile strength was improved 70 percent approximately, and the integrating me-

收稿日期: 2008-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59971031); 湖南省自然科学基金资助项目(05JJ40063)。

作者简介: 唐明华(1965-), 男, 湖南衡阳人, 湖南工学院机械系副教授, 博士。主要研究方向: 金属材料强韧化理论与技术。* 通讯作者。

chanical properties of the steel are increased obviously.

Key words: ZrC particles; ultrafine grain steel; deformation – induced ferrite transformation

0 引言

得益于新一代钢铁材料研究突飞猛进的发展,形变诱导铁素体相变(Deformation – Induced Ferrite Transformation, DIFT)技术于二十世纪九十年代应运而生^[1-2],利用 DIFT 工艺,可将碳素钢的晶粒细化到 1 μm 左右,按照 Hall – Petch 关系,如果将 DIFT 工艺应用于 300 MPa 级普碳钢板材的生产,可将板材的强度提高到 600 MPa 级以上,实现性能翻番,如图 1 所示. 研究表明^[3-4],利用形变诱导相变原理制备的超细晶钢与相同成分的普通钢材相比,不仅具有很高的强度,延伸率也保持在较高的水平,这种力学性能的大幅度提高不用增加任何合金元素,因此, DIFT 工艺具有巨大的开发潜力, DIFT 现象的发现为提高传统材料性能带来了重要突破,钢铁材料 DIFT 的研究已经成为国际上钢铁领域令人瞩目的研究热点. 目前,形变诱导相变组织超细化的研究成果在热连轧板卷、长型材生产方面的应用已取得了很好效果^[5-6],我国在翁宇庆先生的领导下^[7],在 Q235 薄板、长型材、1 500 MPa 级耐延迟断裂高强钢方面实现了性能翻番,同时还在超细晶粒钢的焊接技术、钢的高纯净化及电磁冶金等方面取得了重要进展;然而, DIFT 的工业应用目前仅局限于薄规格、小直径产品,与之相比较,由于生产流程自动化程度低、变形装备轧制力不足等因素,目前对于中厚板的组织细化还有较大困难^[8-9],因此,开发具有最广泛用途的低碳钢中厚板的组织超细化技术,以强化低碳(微)合金钢铁材料,使之满足用户不断提高的性能要求,是当前 DIFT 研究的重要发展方向.

DIFT 相变区别于传统控轧控冷(TMCP)的最大特征是在相变驱动力中引入了变形储能能,对 DIFT 工艺热力学条件和动力学关系的研究表明,探索获得更多的聚集形变能缺陷的新方法是提高 DIFT 的形核率和最终获得细小均匀的晶粒组织的有效途径. 为此,本文利用钢中的第二相粒子在凝固结晶及热加工过程中对钢的组织细化作用,按文献[10]的方法制备含一定粒径、体积分数 ZrC 粒子的低碳低合金钢锭坯,即在钢液脱氧精炼完成后,压入真空密封的起形变核心和再结

晶核心作用的 ZrC 粒子,采用 Gleeble – 1500 热模拟机进行不同变形条件的单道次压缩热模拟试验,采用 $\Phi 450$ 轧机进行中厚板轧制,使试验钢的晶粒大幅度细化至 1 ~ 3 μm ;研究了试验钢在 ZrC/奥氏体相界面上应变强化相变过程中 ZrC 粒子对形变诱导铁素体晶粒细化的促进作用、ZrC 粒子体积分数对低碳型钢组织和力学性能的影响及低碳钢中厚板获得超细组织的变形条件优化工艺,意在相同晶粒细化效果前提下,寻找一条降低变形量和装备轧制力的新方法,从而为研究开发中厚板的组织超细化技术提供理论基础.

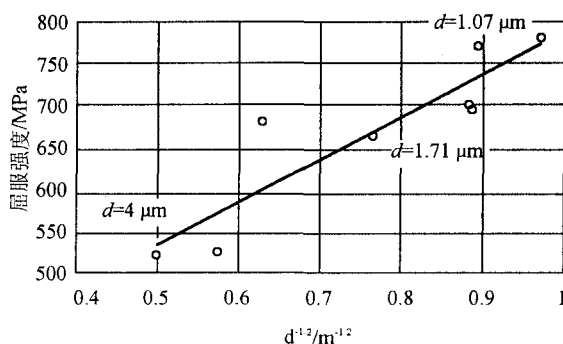


图 1 X65 铁的晶粒尺寸(d)与屈服强度的关系

Fig. 1 Relationship between yielding strength and grain sizes of Fe material

1 实验材料和方法

热模拟实验材料在中频感应熔炼炉中熔炼,熔炼同时加入纯度为 99.9% 的 Nb,钢熔炼脱氧后,外部压入真空密封的粒径为 0.2 ~ 1.0 μm 和不同体积分数的 ZrC 粒子,以制备低碳低合金钢锭坯,试验钢的化学成分(质量分数, wt%) 为: 0.16C, 0.29Si, 1.56Mn, 0.05Nb, 0.014P, 0.016S – ZrC, 余为 Fe; 在 Gleeble – 1500 试验机上进行不同温度、不同形变量的单道次热模拟单向压缩实验的试验材料为经过改锻后经线切割加工而成的 $\phi 6 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$ 圆柱试样;以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的速度将试样加热到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 并保温 3 min,然后以 15 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 的速度快速冷却到形变温度(950 $^{\circ}\text{C}$ ~ 850 $^{\circ}\text{C}$),以 1 s^{-1} 的应变速率进行压缩变形,将变形后的试样

立刻用流动水淬火冷却至室温,以固定其高温组织;所分析的组织及测出的晶粒尺寸及转变量均取自试样中心,试样经机械研磨及抛光后用 4% 硝酸酒精溶液腐蚀,用光学显微镜进行金相分析,用 H800 扫描电镜观察显微组织;晶粒尺寸为试样侧面垂直于压缩方向的晶粒的最大尺寸,借助 SEM 形貌图,用截线法测定单位面积晶界上的铁素体晶粒大小和铁素体转变量,TEM 薄膜试样经机械研磨后用 5% HClO_4 + 95% $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的双喷液在 $-20 \sim -30^\circ\text{C}$ 进行双喷减薄,液氮冷却,电压 70 V.

2 试验结果与分析

2.1 ZrC 粒子对铁素体晶粒细化有效性的证明

DIFT 本质上是变形导致储存能增加,孕育期缩短,使得在 $\text{Ae}_3\text{—Ar}_3$ 之间,铁素体有可能在变形过程及随后等温时间内发生加速相变,超细铁素体的获得,主要是通过变形极大的增加了形核位置,提高了形核率来实现的^[11-12],当应变超过形成形变诱导铁素体的临界应变,动态再结晶将会被阻碍,形变诱导铁素体开始形成. 按文献[13-14]的研究,如果 ZrC 粒子在凝固结晶及热加工过程中对钢的组织细化有效,则有无添加 ZrC 粒子的试验钢获得超细化组织的临界变形条件应

不同,因此,采用不添加 ZrC 粒子成分与试验钢相同的材料与试验钢进行相同变形条件实验后的组织比较分析,可以证明 ZrC 粒子对铁素体形核和组织细化的有效性.

图 2 给出 900°C 、应变 0.25、应变速率 1s^{-1} 条件下变形试样的淬火组织,其中,图 2a 为变形之前的原始组织,可见,未添加 ZrC 粒子时(图 2b),仅有少量呈网状分布的形变诱导铁素体首先在奥氏体晶界产生,晶界附近的变形导致铁素体的析出,同时,奥氏体晶粒较粗大;图 2c 为添加了 ZrC 粒子的组织,TEM 分析表明即使在较低的应变下, DIFT 也不仅可以在奥氏体晶界上发生,而且同时在晶内也有形变诱导铁素体析出,由于晶界的形变相对晶内大,所以一般认为集中形变不容易诱发 DIFT 在晶内发生,比较图 2b,图 2c 的铁素体晶粒尺寸明显减小,究其原因是由于细小弥散的 ZrC 粒子均匀分布于基体相中,阻碍了位错的运动,使位错线绕着它发生弯曲^[15](奥罗万机制, E. Orowan),促进了集中形变区的形成,因而加速了形变诱导铁素体相变的进程,使得晶内与晶界能够同时发生 DIFT,导致铁素体形核率增大,晶粒尺寸减小,即 ZrC 粒子起到了一定的细化作用的结果.

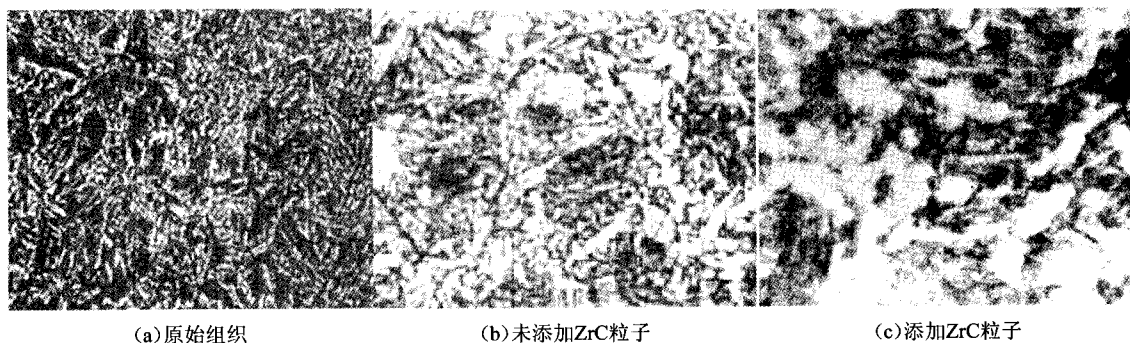


图 2 不含 ZrC 粒子与试验钢相同成分的材料在 900°C 不同形变量时的微观组织

Fig. 2 Microstructure of the same composition as tested steel not containing ZrC particles deformed with different degree of deformation at 900°C

2.2 ZrC 粒子对试验钢组织和力学性能的影响

目前,工业上获得细小第二相粒子主要是通过高纯净化和微合金化以及控轧控冷相结合的方式,在钢的内部形成合适的粒子,如 Al_2O_3 、 ZrO_2 等;而对如何从外部往钢液中加入超细粒子的研究报道很少. 本研究加入 ZrC 粒子的目的,一方面是其成为在钢液凝固结晶过程中作为非均质形

核核心,细化材料的凝固结晶组织,另一方面,使其在轧制变形中位错绕过时成为变形核心,显著增大集中变形区数量和动态再结晶的形核率,同时,细小的 ZrC 粒子还能钉扎晶界,阻止再结晶晶粒长大,达到超细化的目的,从而极大地提高材料的综合力学性能. 研究认为,在第二相粒子诸多影响材料力学性能的因素中,粒子的大小是决定其

是否有利的最重要因素,无论从哪一方面来看,都要求粒子细小化($<1\mu\text{m}$)^[14]. 为此,本文仅考察了材料力学性能与 ZrC 粒子体积分数的关系.

图 3 可见,随着 ZrC 粒子体积分数的增加,铁素体晶粒尺寸不断减少,即晶粒细化程度增加,铁素体形核率增大;但当 ZrC 粒子的体积分数大于 0.6% 以后,形变诱导铁素体的晶粒尺寸不再随 ZrC 粒子体积分数的增加而减少,铁素体晶粒尺寸反而增大,这说明较大数量的 ZrC 粒子不利于试验刚的组织细化,原因是铁素体形核在此刻达到了饱和状态,ZrC 粒子的形核促进作用相对于体积分数较小时明显减弱,同时,较高数量的非金属夹杂物由于以网状形式析出于奥氏体晶界,对铁素体形核产生了抑制作用的缘故.

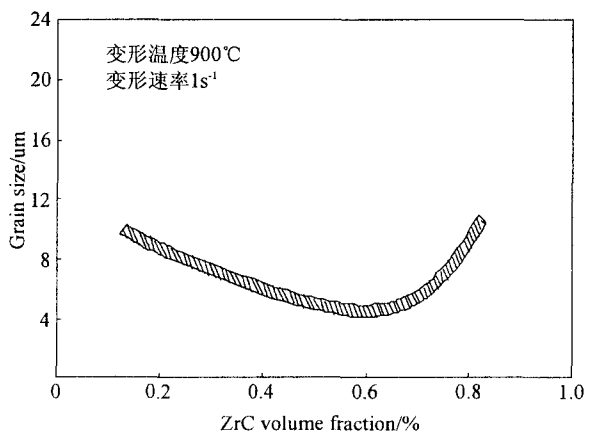


图 3 铁素体晶粒尺寸随 ZrC 粒子体积分数的变化关系
Fig.3 Change of ferrite grain size with volume fraction of ZrC particles after straining

表 1 是试验钢 (ZrC 体积分数 0.5%) 经 900℃、60% 应变后的力学性能测试结果,可见,随着 ZrC 粒子的加入,钢的组织进一步细化,材料的强度大幅提高,塑性和韧性也略有增加. 这是因为晶粒越细小,其晶界总长度越大,晶界强化作用就越大,材料的强度也就越高,同时,晶粒越细小,裂纹沿晶界扩展的阻力就越大,使得材料的塑、韧性也随之提高. 文献[12]认为,铁素体的层错能较高,不容易形成集中形变区,这使得 ZrC 的形变核心作用显得更加重要,表 1 的结果表明,添加 ZrC 粒子后比较单纯的形变诱导铁素体相变或奥氏体高温形变再结晶,钢铁材料具有更加明显的晶粒细化效果,同时证明了细晶强化的特点是在提高强度的同时,还能提高韧性或保持塑、韧性不下降,因此,ZrC 粒子对晶粒细化的贡献提高了高强

度钢的使用安全性.

2.3 低碳钢中厚板获得超细组织的变形条件工艺优化

自从日本的 Yada 发现了 DIFT 及其细化晶粒的作用以后,研究人员从轧制生产的实用角度出发,在形变诱导奥氏体——铁素体动态相变及铁素体动态再结晶方面,开展了大量的工作,DIFT 理论应用于热连轧线棒材和热连轧薄板的生产,在不增加冶金成本的前提下,大幅度提高材料的强度,获得了很好的效果. 与热连轧比较,中厚板轧制变形速率小、道次间隔时间长,但中厚板轧件表层组织的散热条件好,轧制后冷却速度大,变形量大,即满足低温大变形加快冷的条件,存在发生应变诱导相变的可能性,因此,只要在优化的变形条件下,完全可以实现组织的超细晶化.

表 1 试验钢的力学性能					
Table 1 Dynamic properties of the tested steel					
材料	$d/\mu\text{m}$	σ_s/MPa	σ_b/MPa	A_k/J	$\delta_s/\%$
不含 ZrC 粒子	6.2	1 035.9	1 227.2	54.1	20.6
添加 ZrC 粒子	4.8	1 152.3	1 302.6	86.6	22.8

在以上研究基础上制定实验室轧制工艺并实施,实验室坯料选自添加了体积分数为 0.5% 的 ZrC 粒子试验钢锭坯,改锻成 40 mm × 120 mm × L mm 的坯料. 实验坯料奥氏体化温度 1 050 ~ 1 100℃,对板材急速冷却到过冷奥氏体区和两相区(850 ~ 950℃)进行轧制,终轧后采用水冷和空冷两种方式冷却,钢板厚度为 10 mm. 图 4 为实验室轧制后水冷的板材所得组织,可见,铁素体晶粒均匀细小,晶粒被细化至 3 ~ 4 μm ;力学性能测试结果: σ_b :1 351 MPa, σ_s :1 120 MPa,相比于与试样钢成分接近的 20Mn₂ 淬回火态,分别提高 70%、90% 以上,而塑性在 20Mn₂ 之上. 所以,本研究证实了通过在试验钢中添加 ZrC 离子,以增加聚集形变能的缺陷,达到细化晶粒和组织的目标,是开发新一代钢铁材料、获得高强度结构钢的可靠工艺技术.

3 结论

1) 一定粒径和体积分数的 ZrC 粒子弥散均布于基体中时,将阻碍位错的运动,形成集中形变

区,因而提高铁素体形核率,加速 DIFT 的进程,导致晶粒超细化;

2)随着粒子 ZrC 体积分数的增加,晶粒尺寸不断减小,材料强度增加,塑性有所提高,但当粒子数量大于 0.6% 以后,形核促进作用相对减弱,大量非金属夹杂物以网状形式析出于奥氏体晶界,将不利于铁素体的超细化;

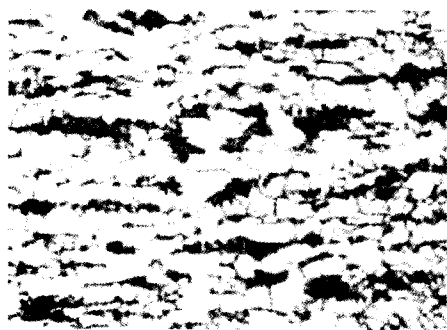


图 4 含 ZrC 的试验钢 DIFT 超细化晶粒

Fig. 3 The ultra-fine grain of the tested steel containing ZrC particles

3)当轧制变形量为 0.6、ZrC 粒子加入量为 0.5%,实验室轧制 10 mm 中板可获得超细组织,晶粒尺寸达到 3~4 μm ;相比于 20Mn₂ 钢淬回火态,抗拉强度提高 70%,延伸率提高 30%;

参考文献:

- [1] Weng Y Q, Sun X J, Dong H. Overview on the theory of deformation induced ferrite transformation [C]//Symp Ultrafine Grain Struct (ISUG2005), Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 9-15.
- [2] Liu Q Y, Deng S H, Yang X J, et al. Effects of dissolution and precipitation of Nb in microalloyed steel on deformation induced ferrite transformation [C]//Symp Ultrafine Grain Struct (ISUG2005), Beijing: Metallurgical Industry Press, 2005: 175-184.
- [3] Hickson M R, Hurley P J, Gibbs R K, et al. The production of ultrafine ferrite in low-carbon steel by strain induced transformation [J]. Metall Mater Trans A, 2002, 33A: 1019-1026.
- [4] Hong-Kyo CHOI, Dong-Han SEO, Jae-Sang LEE, et al. Formation of Ultrafine Ferrite by Strain-induced Dynamic Transformation in Plain Low Carbon Steel [J]. ISIJ International, 2003, 43(5): 746-754.
- [5] 翁宇庆. 钢铁结构材料的高性能化 [J]. 中国工程科学, 2002, 4(3): 48-53.
- [6] 董瀚. 先进钢铁材料——高性能结构材料技术丛书 [M]. 北京: 科学出版社, 2008.
- [7] 翁宇庆. 国内外钢铁材料发展的新动向 [C]//钢铁工业的前沿技术概述. 北京: 中国金属学会, 2001.
- [8] 范建文, 张维旭, 代晓莉, 等. 普碳钢中板表层组织超细化的变形机理, 材料热处理学报 [J]. 2005, 26(6): 69-73.
- [9] 董瀚, 孙新军, 刘清友, 等. 变形诱导铁素体转变——现象与理论 [J]. 钢铁, 2003, 38(10): 56-67.
- [10] 雷毅, 刘志义, 李海. 低碳型钢中添加 ZrC 粒子获得超细晶粒的研究 [J]. 钢铁, 2002, 37(8): 58-60.
- [11] Seung Chan HONG, Sung Hwan LIM, Kyung Jong LEE, et al. Effect of Undercooling of Austenite on Strain Induced Ferrite Transformation Behavior [J]. ISIJ International, 2003, 43(3): 394-399.
- [12] 杨平, 傅云义, 崔凤娥, 等. Q235 碳素钢应变强化相变的基本特点及影响因素 [J]. 金属学报, 2001, 37(6): 592-600.
- [13] 刘志义, 许晓嫦, 邓小铁, 等. 淬火工艺对含 ZrC 的 20Mn2 钢组织及力学性能的影响 [J]. 材料研究学报, 2004, 18(1): 39-45.
- [14] 亓效刚, 陈茂爱, 陈俊华. 微合金钢第二相粒子对 HAZ 区奥氏体晶粒影响 [J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(4): 34-37.
- [15] 胡赓祥, 蔡珣, 戎咏华, 等. 材料科学基础 [M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2006.