热处理对新型含硼低碳高锰合金组织影响的热力学分析

刘俊友¹, 郭建新¹, 刘 杰²

(1. 北京科技大学材料学系,北京 100083; 2. 北京北科德瑞冶金工程技术有限公司,北京 100083)

摘 要:研究了一种新型含硼低碳高锰合金并讨论了热处理对其组织的影响。研究表明,合金铸态组织由铁素体基体(少量残 留奥氏体)、M₂B硼化物、M₂₃(C,B)。以及Ti(C,N)相组成,且硼化物呈断续网状分布;高温淬火后基体并没有发生马氏体相变, 基体中残留奥氏体的含量增加,硼化物因部分溶解体积分数减少,且硼化物的分布更加弥散。从热力学角度分析了热处理对合 金组织的影响。

关键词:含硼低碳高锰合金; 热处理; 组织; 热力学

中图分类号: TG161 文献标志码: A 文章编号: 1009-6264(2011) 12-0078-06

Effect of heat treatment on novel low-carbon high-manganese alloy containing boron and its thermodynamic analysis

LIU Jun-you¹, GUO Jian-xin¹, LIU Jie²

(1. School of Materials Science and Engineering , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China;

2. Beijing BKDR Metallurgy Engineering and Technology Co Ltd , Beijing 100083 , China)

Abstract: A novel low-carbon high-manganese alloy containing boron was developed and effect of heat treatment on microstructure of the steel was discussed. The results indicate that the microstructure of as-cast alloy consists of ferrite matrix (with some residual austenite), M_2B boride, M_{23} (C,B) ₆ and Ti(C,N) phase, and the boride distributes in the form of intermittent network. After high temperature quenching, No martensite transformation is observed in the matrix and the boride volume fraction decreases due to dissolution of partial boride and it distributes more even. The effect of heat treatment on microstructure of the alloy is analyzed by thermodynamics. **Key words**: low-carbon high-manganese alloy containing boron; heat treatment; microstructure; thermodynamics

研究表明,微量的硼(低于 30×10⁻⁶)就可以极 大地提高钢的淬透性^[1-3],因此可节约大量贵重元素 (Cr、Mo、Ni、V等),有效地降低合金的成本。硼在铁 中只有微量固溶^[4],当硼的质量分数超过0.01%时, 组织中会沿晶界沉淀出"硼相"(硼化物相),导致硼 钢出现所谓的"硼脆"现象,因此在相当长的时间内 限制了传统意义上硼钢的发展。

钢中过量的硼(称为酸不溶硼)形成的硼化物比 碳化物具有更高的硬度和热稳定性^[5]。故近年来, 以硼化物为主要硬质相的耐磨材料的研究日益受到 国内外材料界的重视。早在 20 世纪 90 年代初,Kelly 等提出了利用硼在 α-Fe 中的溶解度小及大部分形成 硼化物,通过改变硼含量控制硼化物硬质相的体积分 数,改变碳含量控制基体含碳量,进而控制基体性能 的特点,提出了分别改变硼、碳含量以实现控制材料 的耐磨性和韧性的目的,并基于上述设计思路,开发 了性能优异的铁铬硼合金^[6]。另外,国内的符寒光、 刘仲礼等在进一步降低合金成本的基础上对新型铁 碳硼合金进行了研究^[7-10],并取得了可喜的成果。

本文在已有研究成果的基础上,试图通过控制硼 含量来控制硼化物的体积分数,控制碳、锰含量来控 制基体的韧性和加工硬化特性,提出了一种新型含硼 低碳高锰合金并对其进行了相关研究。

1 实验材料及方法

实验合金的熔炼采用 25 kg ZG-0.025 型真空感 应电炉,炉料为纯铁、纯硅、纯锰、纯铬、纯钛、硼铁 (20.4% B)、氮铬铁(5.1% N、60% Cr),并使用碳粒增 碳。光谱分析得到合金的实际化学成分如表1所示。 实验合金用 SRJX-8-13 型箱式电阻炉进行热处理,去 除铸件以及热处理试样表层2~3 mm 的烧损层,加 工成合适尺寸并进行相应实验。用 JL-02A 金相显微

收稿日期: 2010-12-02; 修订日期: 2011-04-29

作者简介: 刘俊友(1963—),男,教授,博士,主要从事耐磨材料、复合 材料等方面的研究,发表论文50余篇,E-mail:ljy@ustb.edu.cn。

镜和 LEO 1530 VP 扫描电镜进行显微组织观察,采用 D/MAX-RB 12KW 旋转阳极 X 射线衍射仪进行物相 分析。

─────────────────────────────────────	釵	,%)
---------------------------------------	---	-----

Table1 Chemical composition of experimental alloy

(mass fraction,%)										
С	Si	Mn	Cr	В	Ti	Ν	RE	Fe		
0.26	0.62	13.48	2.12	0.48	0.22	0.031	0.023	Bal.		

2 实验结果和分析

2.1 铸态组织观察和分析

实验合金的铸态组织如图 1 所示,含硼低碳高锰 合金的铸态组织由初生奥氏体及其转变产物和析出 相组成,XRD 物相分析(如图 3 所示)表明基体为铁 素体 + 少量残余奥氏体,析出相为 M₂B(M 代表 Fe、 Mn、Cr,见图 2 能谱分析结果)以及 M₂₃(C,B)。,仔细 观察背散射像发现析出相呈现两种不同衬度(图 1b),对这两种衬度的区域做能谱分析结果如图 2 所 示,结合 XRD 分析结果可知浅色衬度区为合金硼化



图 1 含硼低碳高锰合金铸态组织(BEI) (a)低倍组织;(b)高倍组织

Fig. 1 As-cast microstructure of low-carbon high-manganese alloy containing boron:

(a) low magnification; (b) high magnification

物 M_2B 相,黑色衬度区为钛的碳氮化物 Ti(C,N)相, 由于 Ti(C,N) 相含量很少,在 XRD 图谱中并未发现 相关峰,合金硼化物相呈鱼骨状和块状,在基体上呈 断续网状分布,Ti(C,N) 相呈规则的长方形或三角形 分布于基体以及其他析出相之间。根据定量金相原 理,析出相的体积分数(V_v) 近似等于组织中其面积 分数(A_λ)。含硼低碳高锰合金经 3P 试剂浸蚀后,合 金的基体和析出相有明显的衬度差,在 200 倍金相下 选取 8 个视场拍摄定量金相照片,经 IPP 软件处理后 取其平均值作为析出相的体积分数,经分析铸态合金 析出相的体积分数为 18.9%。



(a) 图 1 中 A 点的成分; (b) 图 1 中 B 点的成分



2.2 热处理组织观察和分析

合金硼化物相的断续网状分布特征对合金的韧 性是不利的,为使析出相的分布更加弥散,对合金采 用高温淬火热处理。图4为合金的升温 DTA 曲线, 1187 ℃处的尖锐吸热峰为合金的吸热熔化反应,考 虑到差热分析测得的相变点包含一定的过热度,为了 避免合金组织的过烧^[11],合金分别在 900、1000、 1100、1130 ℃各温度保温 2 h 后淬火。



图 3 铸态合金的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD spectrum of the as-cast alloy



Fig. 4 DTA curve of the alloy

合金铸态及热处理态的 XRD 图谱如图 5 所示, 随着淬火温度的升高基体中残留奥氏体含量有所增 加,M₂B 相各峰位的弱化也比较明显,说明硼化物发 生了固溶反应,M₂₃(C,B)。相在 1000 ℃以上不稳定 而分解。

图 6 为合金 1130 ℃ 保温 2 h 淬火后的组织,合 金热处理后硼化物明显细化,断续网状结构在原来连 接薄弱处进一步断开,硼化物分布更加弥散。定量金 像分析结果表明析出相的体积分数降为 14.1%,合 金的这种组织必将有利于其韧性的提高。

3 分析与讨论

图 7 为热力学计算软件 JMat 得出的实验合金相 组成随温度的变化规律,计算结果显示,室温下合金 的组织为铁素体、M₂B 硼化物、M₂₃(C,B)。以及 Ti (C,N)相,M₂₃(C,B)。高温不稳定而分解,Ti(C,N) 作为高温变质剂具有相当高的热稳定,热力学计算结



图 5 合金热处理前后 XRD 图谱分析

Fig. 5 XRD spectra of the alloy before and after heat treatment



图 6 合金 1130 ℃ ×2 h 淬火后组织 (BEI) Fig. 6 Microstructure of alloy after heat treatment (held in 1130 ℃ for 2 hours then quenched in water)



图 7 实验合金的相组成随温度的变化(JMat 计算)

Fig. 7 Phase changes with temperature of the experiment alloy

果具有一定的可靠性,至于合金的中温(400~ 800 ℃)相变本文尚未展开研究。

3.1 Ti-N 对合金的变质处理

合金中加入了一定量的变质元素 Ti 和 N,对合金的变质处理可以使组织细化,改善共晶硼化物的网

状分布特征,同时由于硼化物的断续网状分布特征, 在后续的热处理过程中不论是从热力学(毛细管效 应)还是动力学(扩散方程的正弦解)均有利于硼化 物的溶解反应。对于 Ti-N 对合金的变质处理做如下 讨论:

熔炼合金的浇注温度为 1450 ℃,讨论浇注温度 下含钛析出相在熔液的溶解析出平衡。随合金成分、 钛含量和温度等条件的不同,钛在实验合金中可能形 成 TiC、TiN、TiB₂、TiB 几种含钛析出相,从热化学数 据手册^[12]上查得:

C(gr) = [C] $\triangle G_{c}^{\Theta} = 22590 - 42.26T$ (1)Ti(s) = [Ti] $\triangle G_{\text{Ti}}^{\Theta} = -25100 - 44.98T$ (2)C(gr) + Ti(s) = TiC(s) $\triangle G_{\text{TiC}}^{\Theta} = -184100 + 12.55T$ (3) B(s) = [B] $\triangle G_{\text{TiC}}^{\Theta} = -65270 - 21.55T$ (4) Ti(s) + B(s) = TiB(s) $\triangle G_{\text{TB}}^{\Theta} = -163200 + 5.9T$ (5) Ti(s) +2B(s) = TiB₂(s) $\triangle G^{\Theta}_{\text{TiB}_2} = -284500 + 20.5T$ (6) 0. 5 N₂(g) = [N] $\triangle G_N^{\Theta} = 3600 + 23.89T$ (7) Ti(s) +0.5N₂(g) = TiN(s) $\triangle G_{\text{T:N}}^{\Theta} = -336300 + 93.26T$ (8)由 1、2、3 式得: $[C] + [Ti] = TiC(s) riangle G_{LTiC}^{\Theta} = -181590 + 99.79T$ (9) 由 2、4、5 式得: $[B] + [Ti] = TiB(s) riangle G_{ITiB}^{\Theta} = -72830 + 72.43T$ (10)由 2、4、6 式得: 2 [B] + [Ti] = TiB₂(s) $\triangle G_{\text{LTiB}_2}^{\Theta} = -128860 + 108.58T$ (11)由 2、7、8 式得:

 $[N] + [Ti] = TiN(s) ext{ } ext{ }$

将 T = 1723 K 代入上述各式,得各种含钛析出相 在熔液中形成的标准吉布斯自由能分别为:

 $\triangle G^{\Theta}_{\text{LTiC}} = -9652 \text{ J/mol};$ $\triangle G^{\Theta}_{\text{LTiB}} = 51967 \text{ J/mol};$ $\triangle G^{\Theta}_{\text{LTiB}_2} = 58223 \text{ J/mol};$ $\triangle G^{\Theta}_{\text{LTiN}} = -117775 \text{ J/mol}.$

只有 TiC 和 TiN 在熔液中的标准生成吉布斯自

由能为负(实际上 TiC 和 TiN 可以以任意比例互溶形成 Ti(C,N) 三元析出相),说明它们有可能在高温熔液中形成,而 TiN 的标准生成吉布斯自由能更负,说明 TiN 在高温熔液中要较 TiC 稳定,讨论实际合金成分在浇注温度下 TiN 的溶解析出平衡,对 TiN 的溶解 析出平衡(12)式有:

 $\triangle G_{\text{LTIN}}^{\Theta} = -RT \ln K^{\Theta} = RT \ln([\text{Ti}] \cdot [\text{N}])$ (13) 代入 $\triangle G_{\text{LTIN}}^{\Theta}$, R、T 的值得: $\ln([\text{Ti}] \cdot [\text{N}]) = -8.2$, 而 有合金的实际熔炼成分有 $\ln(\text{Ti} \cdot \text{N}) = \ln(0.2 \times 0.03) = -5.1 > -8.2$,说明实际合金成分已超出浇 注温度下 TiN 的平衡溶解度, TiN 将会以析出相在高 温熔液中析出 高温溶液中存在的 TiN 颗粒将在随后 的凝固过程中作为非均匀形核的核心, 起到细化合金 组织的作用。

3.2 热处理对合金基体组织转变的影响

热处理对合金基体组织的影响是由高温奥氏体 的稳定性决定的,对高温奥氏体稳定性的影响因素众 多,而合金元素尤其是碳元素对高温奥氏体稳定相的 影响最大,下面讨论碳在高温奥氏体中的固溶度^[13]。

图 8 为 JmatPro 热力学计算得出的碳元素随温度 变化在合金相中的分布规律,可以看出在高温下,碳 元素主要分布在 Ti(C,N)和γ中,其在奥氏体中的固 溶度将由高温下的两相平衡决定。已知 TiC 相与 TiN 相可以完全互溶而形成 Ti(C,N) 三元析出相,对 于该成分合金 1130 ℃保温达到平衡时,合金中的 Ti (C,N) 三元析出相也应该具有确定的化学组成,即其 化学式可以写成 TiC_xN_{1-x}。考虑如下化学反应:

 $TiC_xN_{1-x} = [Ti] + x[C] + (1 - x) [N]$ (14) 上述反应可以看作是由如下几个反应组成的:

- $TiC_x N_{1-x} = x [TiC] + (1 x) [TiN]$ (15)
 - x [TiC] = x [Ti] + x [C] (16)
- (1 x) [TiN] = (1 x) [Ti] + (1 x) [N](17)

上述各式中, [Ti]、[C]、[N]分别表示 Ti、C、N 在 γ 基体中的固溶度,而 TiC_xN_{1-x}相中 TiC 的有效活 度(表示为 [TiC])为 x, TiN 的有效活度(表示为 [TiN])为 1 - x,其中式(15)实际上是 TiC 与 TiN 相 互溶形成 TiC_xN_{1-x}相的混合熵。

Hudd 等^[15] 认为,可令 TiC 与 TiN 二元相的固溶 度积公式分别应用于 TiC_xN_{1-x}相中,由此,令钢中 Ti、 C_xN 元素的含量(质量分数,%)分别为 Ti_xC_xN,则 由处于固溶态的 Ti_xC_xN 元素的量必须符合固溶度 积公式以及处于 TiC_xN_{1-x}相中的 Ti_xC_xN 元素的含量 必须保持理想化学配比(通常认为 TiC 和 TiN 中均不





Fig. 8 Carbon content of phases in the alloy at different temperatures (JMat)

存在 C、N 原子缺位),可以得到:

$$\lg \frac{[\text{Ti}][C]}{x} = 275 - \frac{7000}{T}$$
(18)

$$\lg \frac{[\text{Ti}][C]}{1-x} = 0.32 - \frac{8000}{T}$$
(19)

$$\frac{\text{Ti} - [\text{Ti}]}{\text{C} - [\text{C}]} = \frac{48}{12x}$$
(20)

$$\frac{\text{Ti} - [\text{Ti}]}{\text{N} - [\text{N}]} = \frac{48}{14x}$$
(21)

联立上述四式并将 T = 1403 K 和各元素含量带 入求解即得到该成分合金各元素的平衡固溶度和 x 值。使用符号运算软件 Maxima 对上述方程组进行计 算得:

$$[Ti] = 1.413 \times 10^{-4};$$

$$[C] = 2.244 \times 10^{-3};$$

$$[N] = 1.325 \times 10^{-6};$$

$$x = 0.5509.$$

高温(1403 K) 奥氏体中碳元素的溶解度为 [C] =0.2244%,碳在高温奥氏体中的大量固溶必将导致 奥氏体的稳定化,淬火后的基体组织中残余奥氏体的 含量相应增加,而相关研究^[16]表明,合金基体成分满 足下述关系式时,

$$x_{\rm Mn} \ge \frac{829.2 - 7276.1x_{\rm c}}{2915.4 + 43825.8x} \tag{22}$$

不能通过冷却发生奥氏体向 bet 马氏体转变的相变 (即 *M*_s 低于室温),对于实验合金在 1403 K 时是满足 上述关系式的,同时用 JMat 对合金的 *M*_s 点进行了热 力学计算(图 9),计算结果显示合金的马氏体相变温 度都在室温以下,室温不满足发生马氏体相变的热力





学条件,因此合金高温淬火后不会发生马氏体相变。 3.3 热处理对析出相转变的影响

下面考虑硼化物与高温γ基体的平衡,为简化处 理,定性考虑如下 Fe₂B 与γ基体的高温平衡反应:

$$Fe_2B = 2[Fe] + [B]$$
 (23)

$$\lg [Fe]^2 [B] = 3.348 - \frac{7502}{T}$$
(24)

式中,[Fe]为 Fe 在奥氏体中的质量分数。由上 式可知随着温度的升高,Fe₂B 在 γ 基体中的溶解度 增加,因此,高温淬火处理后硼化物的体积分数减少, 又由于毛细管效应,在原来硼化物连接薄弱的地方会 优先发生硼化物的溶解,因此硼化物的断续网状结构 会进一步断开,硼化物的分布也更加弥散。

4 结论

新型含硼低碳高锰合金的铸态组织由铁素体
 基体(少量残留奥氏体)、M₂B 硼化物、M₂₃(C,B)₆以
 及 Ti(C,N)相组成,硼化物呈断续网状分布;

 高温淬火后基体并没有发生马氏体相变,残 留奥氏体的含量增加,硼化物的体积分数减少,硼化 物的分布更加弥散,M₂₃(C,B)。相高温不稳定分解;

 3) 从热力学角度解释了热处理后合金组织的演 变规律。

参考文献

- [1] Fisher J C. Influence of boron on hardenability of steel [J]. Journal of Metals ,1954 6(10):1146-1147.
- [2] 冶金部钢铁研究总院.硼钢研究文集[M].北京:冶金工业出版社,1981.
- [3] (美)巴纳吉(Banerji S K) (美)莫罗尔(MorralJ E), 钢中的硼[M]. 祖荣祥, 郭曼玖, 译. 北京: 冶金工业出版社, 1985.
- [4] 本溪钢铁公司第一炼钢厂.硼钢[M].北京:冶金工业出版社,1977.
- [5] Sen S Sen U ,Bindal C. The growth kinetics of borides formed on boronized AISI 4140 steel [J]. Vacuum 2005 ,77 (2) : 195 202.
- [6] Lakeland K D ,Graham E ,Heron A. Mechanical properties and microstructures of a series of FCB alloys [D]. Brisbane(Australia) ,The University of Queensland ,1992.
- [7] 刘仲礼,李言祥,陈 祥,高硼铁基合金在不同铸型中凝固的组织与力学性能[J].金属学报 2007 43(5):477-481.
 LIU Zhong-Li, LI Yan-Xiang, CHEN Xiang, Microstructure and mechanical properties of high boron iron-based alloy solidified in different moulds[J].
 Acta Metallurgica Sinica 2007 43(5):477-481.
- [8] 符寒光 蔣志强. 耐磨铸造 Fe-B-C 合金的研究[J]. 金属学报 2006 42(5):545 548. FU Han-Guang JIANG Zhi-Qiang. A study of abrasion resistant cast Fe-B-C alloy[J]. Acta Metallurgica Sinica 2006 42(5):545 - 548.
- [9] LIU Zhong-li ,CHEN Xiang ,LI Yan-xiang. High boron iron-based blloy and its modification [J]. Journal of Iron and Steel Research ,2009 ,16(3): 37 - 42 54.
- [10] Fu H G Zhou Q Jiang Z. A study of the quenching structures of Fe-B-C alloy [J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2007 38(4): 299 302.
- [11] 刘俞铭.金属热处理常见工艺技术五百种与质量缺陷分析防治及最新标准应用、常用参数速查实用手册[M].北京:北方工业出版社, 2006.
- [12] 梁英教,车荫昌.无机物热力学手册[M].沈阳:东北大学出版社,1993.
- [13] 雍岐龙.钢铁材料中的第二相[M].北京:冶金工业出版社 2006:141-181.
- [14] Hudd R C Jones A ,Kale M N. A method for calculating the solubility and composition of carbonitride precipitates in steel with particular reference to niobium carbonitride [J]. JISI ,1971 209: 121 – 125.
- [15] 冶金工业部钢铁研究总院编.钢和铁、镍基合金的物理化学相分析[M].上海:上海科学技术出版社,1981.
- [16] 张鸿冰,倪乐民,徐祖耀. Fe-Mn-C系 Ms及马氏体相变驱动力的热力学计算[J]. 金属学报 A ,1987 23(1):42-49. ZHANG Hong-Bing ,NI Le-Min ,XU Zu-Yao ,Thermodynamic calculation of Ms and driving force for martensitic transformation in Fe-Mn-C alloys[J]. Acta Metallurgica Sinica A ,1987 23(1):42-49.

(上接第77页)

- [4] 苑 晔,刘东雨,彭建超. 奥氏体化温度和空冷速率对 CFB/M 复相钢组织和性能的影响[J]. 金属热处理 2007 32(12):61-63. YUAN Ye, LIU Dong-yu, PENG Jian-chao. Effect of austenitizing temperature and air cooling rate on microstructure and properties of the CFB/M steel [J]. Heat Treatment of Metals 2007 32(12):61-63.
- [5] 于庆波,李子林,韦 玄.低碳合金钢变形奥氏体的相变研究[J].材料热处理学报 2007 28(4):83-87. YU Qing-bo ,LI Zi-lin ,WEI Xuan. Research on phase transformation of deformed austenite of low-carbon alloyed steel[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2007 28(4):83-87.
- [6] 康沫狂 杨思品 / 管敦惠. 钢中贝氏体 [M]. 上海: 上海科学技术出版 ,1990.
- [7] 刘宗昌,任慧平,等.贝氏体与贝氏体相变[M].北京:冶金工业出版社 2009.
- [8] 刘宗昌,王海燕,任慧平.贝氏体铁素体形核机理求索[J].材料热处理学报 2007 28(1):53-57.

LIU Zong-chang ,WANG Hai-yan ,REN Hui-ping. Investigation of bainite ferrite nucleation mechanism [J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2007 28(1):53 - 57.

- [9] 刘宗昌,王海燕,任慧平.贝氏体碳化物的形貌及形成机制[J].材料热处理学报 2008 29(1):34-37. LIU Zong-chang,WANG Hai-yan,REN Hui-ping. Morphology and formation mechanism of bainitic carbide[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment 2008 29(1):34-37.
- [10] 李建明. 磨损金属学[M]. 北京: 冶金工业出版,1990.
- [11] MA Qian ,WANG Chao-chang. Impact abrasion behavior of low alloy white cast irons [J]. Wear ,1997 209(2): 308-315.
- [12] 孙家枢.金属的磨损[M].北京:冶金工业出版社,1992.
- [13] 邵荷生,张 清.金属的磨料磨损与耐磨材料[M].北京:机械工业出版社,1988.