

含 Nb-Ti-Al 的 X100 管线钢碳氮化物析出研究

齐亮, 申邦坡, 胡义锋, 张迎晖

(江西理工大学材料科学与工程学院, 江西 赣州, 341000)

摘要:基于双亚点阵模型, 建立 X100 管线钢(Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y})-AlN 复合析出热力学模型。热力学模型计算结果表明, 1 450~1 100 K 时, Nb 析出量显著增大; 1 800~1 400 K 时, Ti 析出速度加快, AlN 的析出温度为 1 450 K 左右。TEM 观察及 EDS 分析结果显示, 1 173 K 时, 有大量细小(Nb, Ti)(C, N)的析出物产生, Nb 与 Ti 的原子比大于 4; 1 373 K 时, Nb 与 Ti 的原子比接近 1; 1 523 K 时, 以较大长条形、方形析出物为主, Nb 与 Ti 的原子比小于 0.43。热力学模型计算结果与 JMatpro 软件计算结果及 EDS 统计结果有较好的一致性。

关键词:析出; 回溶; 管线钢; 碳氮化物; 热力学模型

中图分类号: TG335.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-3644(2012)05-0361-05

X100 管线钢连铸坯再加热过程中第二相粒子的溶解析出, 直接影响奥氏体组织晶粒变化和后续变形过程再结晶规律, 最终影响材料的组织结构和力学性能。有关第二相粒子析出的热力学模型研究较多^[1-10], 所涉及体系有 (M_x, M_{1-x})(C_yN_{1-y})^[2]、Ti(C_xN_{1-x})-MnS-Ti₄C₂S₂^[3] 和 Ti(C_xN_{1-x})-AlN-MnS^[4] 等。本文针对含 Nb、Ti 和 Al 的 X100 管线钢, 建立基于双亚点阵模型的 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y})-AlN 复合析出热力学模

型, 研究 X100 管线实验钢第二相粒子的析出规律, 对其析出物形貌及分布进行 TEM 观察和 EDS 分析, 将热力学模型计算结果与 JMatpro 软件计算结果、TEM 及 EDS 观察分析结果进行比较。

1 X100 管线钢碳氮化物析出模型

1.1 试验钢组成

X100 管线钢化学成分如表 1 所示。

表 1 X100 管线钢化学成分 (w_B/%)

Table 1 Chemical compositions of X100 pipeline steel

C	Si	Mn	Ti	Ni	Nb	Cr	Als	Mo	N	Cu
0.045	0.19	1.89	0.012	0.42	0.058	0.31	0.03	0.31	0.007 6	0.25

1.2 模型建立

含 Nb、Ti、Al 等微合金元素 X100 管线钢的析出物体系为 Fe-Nb-Ti-Al-C-N, 由热力学规律可知, Al 与 N 发生反应后生成密排六方结构的 AlN, 其不与 NaCl 结构的 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 发生互溶, 因此 AlN 与 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 可视为两个不同的析出过程, 二者之间唯一的交互作用是 N。由于置换元素 (Nb, Ti) 和间隙元素 (C, N) 在合金中的质量分数非常少, 所以它们在奥氏体中形成稀溶液, 并且满足亨利定律。假设 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 符合理想化学配比, 即碳氮化物中金属原子的数量等于间隙原子的数量, 且忽略二者空位等缺位情况。1 摩尔碳氮化物

(Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 可以看作由若干摩尔二元碳化物和氮化物混合而成, 即 1 摩尔 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 中含: xy 摩尔 NbC, x(1-y) 摩尔 NbN, y(1-x) 摩尔 TiC, (1-y)(1-x) 摩尔 TiN, 故碳氮化物 (Nb_x, Ti_{1-x})(C_yN_{1-y}) 所形成的自由能为^[1,11]

$$G_{(Nb_x Ti_{1-x})(C_y N_{1-y})} = xyG_{NbC}^0 + x(1-y)G_{NbN}^0 + (1-x)yG_{TiC}^0 + (1-x)(1-y)G_{TiN}^0 - T'S^m + EG^m \quad (1)$$

式中: G_{NbC}^0 、 G_{NbN}^0 、 G_{TiC}^0 、 G_{TiN}^0 为纯二元化合物在任意温度下形成的自由能; $'S^m$ 为理想混合熵; EG^m 为过剩自由能; T 为绝对温度; x 为 Nb 的理论占位分数; y 为 C 的理论占位分数。

收稿日期: 2011-12-17

基金项目: 江西省教育厅基金资助项目 (gjj1145)。

作者简介: 齐亮 (1980-), 男, 江西理工大学讲师, 北京科技大学博士生. E-mail: ql0455@163.com

假定金属原子和非金属原子各自在其亚点阵内随机混合,则理想混合熵 S^m 由下式给出:

$$\frac{S^m}{R} = -x \ln x - (1-x) \ln(1-x) - y \ln y - (1-y) \ln(1-y) \quad (2)$$

式中: R 为气体常数。

虑及 Nb-Ti 和 C-N 的交互作用,过剩自由能采用规则溶液模型为

$${}^E G^m = x(1-x)yL_{\text{NbTi}}^{\text{C}} + x(1-x)(1-y)L_{\text{NbTi}}^{\text{N}} + xy(1-y)L_{\text{CN}}^{\text{Nb}} + (1-x)y(1-y)L_{\text{CN}}^{\text{Ti}} \quad (3)$$

式中: $L_{\text{NbTi}}^{\text{C}}$ 、 $L_{\text{NbTi}}^{\text{N}}$ 、 $L_{\text{CN}}^{\text{Nb}}$ 、 $L_{\text{CN}}^{\text{Ti}}$ 为交互作用参数。

二元化合物析出相的偏摩尔自由能为

$$\bar{G}_{\text{NbC}} = G_{\text{NbC}}^0 + (1-x)(1-y)\Delta G + RT \ln x + RT \ln y + {}^E \bar{G}_{\text{NbC}} \quad (4)$$

$$\bar{G}_{\text{NbN}} = G_{\text{NbN}}^0 - (1-x)y\Delta G + RT \ln x + RT \ln(1-y) + {}^E \bar{G}_{\text{NbN}} \quad (5)$$

$$\bar{G}_{\text{TiC}} = G_{\text{TiC}}^0 - x(1-y)\Delta G + RT \ln(1-x) + RT \ln y + {}^E \bar{G}_{\text{TiC}} \quad (6)$$

$$\bar{G}_{\text{TiN}} = G_{\text{TiN}}^0 + xy\Delta G + RT \ln(1-x) + RT \ln(1-y) + {}^E \bar{G}_{\text{TiN}} \quad (7)$$

式中: $\Delta G = G_{\text{NbN}}^0 + G_{\text{TiC}}^0 - G_{\text{NbC}}^0 - G_{\text{TiN}}^0$ 。

简化上式,取交互作用参数 $L_{\text{NbTi}}^{\text{C}}$ 、 $L_{\text{NbTi}}^{\text{N}}$ 为零, $L_{\text{CN}}^{\text{Nb}}$ 、 $L_{\text{CN}}^{\text{Ti}}$ 为 -4260 J/mol,则偏过剩自由能为

$${}^E \bar{G}_{\text{NbC}} = {}^E \bar{G}_{\text{TiC}} = L_{\text{CN}}(1-y)^2 \quad (8)$$

$${}^E \bar{G}_{\text{NbN}} = {}^E \bar{G}_{\text{TiN}} = L_{\text{CN}}x^2 \quad (9)$$

当奥氏体和碳氮化物达到热力学平衡时,析出相中原子交互作用的自由能变化量等于奥氏体中的自由能变化量,即奥氏体与析出相间的热力学平衡条件为

$$\bar{G}_{\text{NbC}} = \bar{G}_{\text{Nb}}^{\gamma} + \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma} \quad (10)$$

$$\bar{G}_{\text{NbN}} = \bar{G}_{\text{Nb}}^{\gamma} + \bar{G}_{\text{N}}^{\gamma} \quad (11)$$

$$\bar{G}_{\text{TiC}} = \bar{G}_{\text{Ti}}^{\gamma} + \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma} \quad (12)$$

$$\bar{G}_{\text{TiN}} = \bar{G}_{\text{Ti}}^{\gamma} + \bar{G}_{\text{N}}^{\gamma} \quad (13)$$

式中: $\bar{G}_{\text{Nb}}^{\gamma}$ 、 $\bar{G}_{\text{Ti}}^{\gamma}$ 、 $\bar{G}_{\text{C}}^{\gamma}$ 和 $\bar{G}_{\text{N}}^{\gamma}$ 为 Nb、Ti、C 和 N 在奥氏体中的偏摩尔自由能,其表达式为

$$\bar{G}_M = RT \ln a_M \quad (14)$$

式中: a_M 为组元 M 的活度。对于很小的溶解组元含量,活度可以通过摩尔分数表示。

对式(10)~(13)进行转化,得到 X100 管线钢中析出物与奥氏体间的热力学平衡方程为

$$y \ln \frac{xyK_{\text{NbC}}}{x_{\text{Nb}}x_{\text{C}}} + (1-y) \ln \frac{x(1-y)K_{\text{NbN}}}{x_{\text{Nb}}x_{\text{N}}} + \frac{L_{\text{CN}}}{RT} [y(1-y)] = 0 \quad (15)$$

$$x \ln \frac{xyK_{\text{NbC}}}{x_{\text{Nb}}x_{\text{C}}} + (1-x) \ln \frac{y(1-x)K_{\text{TiC}}}{x_{\text{Ti}}x_{\text{C}}} + \frac{L_{\text{CN}}}{RT} (1-y)^2 = 0 \quad (16)$$

$$x \ln \frac{x(1-y)K_{\text{NbN}}}{x_{\text{Nb}}x_{\text{N}}} + (1-x) \cdot$$

$$\ln \frac{(1-y)(1-x)K_{\text{TiN}}}{x_{\text{Ti}}x_{\text{N}}} + \frac{L_{\text{CN}}}{RT} y^2 = 0 \quad (17)$$

式中: x_{Nb} 、 x_{Ti} 、 x_{C} 和 x_{N} 为平衡时奥氏体中诸组元的摩尔分数; K_{NbC} 、 K_{NbN} 、 K_{TiC} 和 K_{TiN} 为二元化合物的固溶度积。

由于 AlN 与 NaCl 结构上的差异而不互溶,由质量守恒定律可得:

$$x_{\text{Nb}}^0 = f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} \frac{x}{2} + (1 - f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} - f_{\text{AlN}})x_{\text{Nb}} \quad (18)$$

$$x_{\text{Ti}}^0 = f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} \left(\frac{1-x}{2}\right) + (1 - f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} - f_{\text{AlN}})x_{\text{Ti}} \quad (19)$$

$$x_{\text{C}}^0 = f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} \frac{y}{2} + (1 - f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} - f_{\text{AlN}})x_{\text{C}} \quad (20)$$

$$x_{\text{N}}^0 = f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} \left(\frac{1-y}{2}\right) + \frac{f_{\text{AlN}}}{2} + (1 - f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} - f_{\text{AlN}})x_{\text{N}} \quad (21)$$

$$x_{\text{Al}}^0 = \frac{f_{\text{AlN}}}{2} + (1 - f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})} - f_{\text{AlN}})x_{\text{Al}} \quad (22)$$

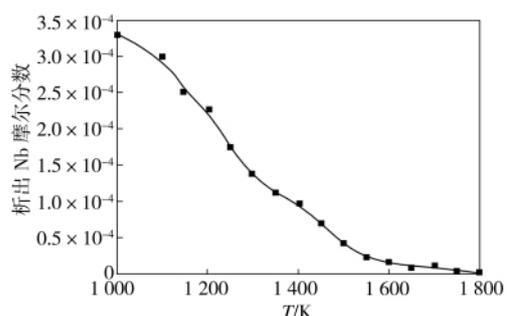
$$x_{\text{Al}}x_{\text{N}} = K_{\text{AlN}} \quad (23)$$

式中: x_i^0 为析出前奥氏体中对应溶质 i 的摩尔分数; $f_{(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})}$ 和 f_{AlN} 为析出物的摩尔分数;固溶度积 K_{NbN} 、 K_{NbC} 、 K_{TiN} 、 K_{TiC} 和 K_{AlN} 皆以 $\lg K_{[M][X]} = A - B/T$ 的形式给出,其中 A 和 B 为固溶度积常数^[1], $[M]$ 和 $[X]$ 分别为金属原子和间隙原子的质量分数。

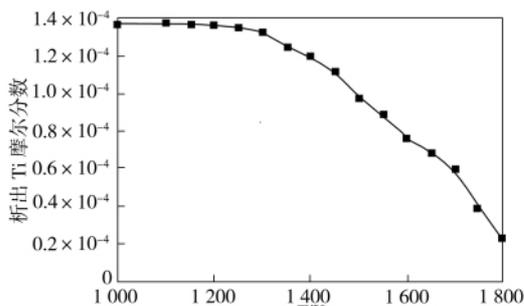
2 计算结果与讨论

利用软件求解 X100 管线钢碳氮化物析出模型,计算出不同温度下复合 $(\text{Nb}_x\text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ -AlN 中各元素的析出摩尔分数和 Nb 的理论占位分数,不同温度下复合碳氮化物中各元素的析出量变化如图 1 所示,Nb 的理论占位分数 x 值随温度的变化如图 2 所示。

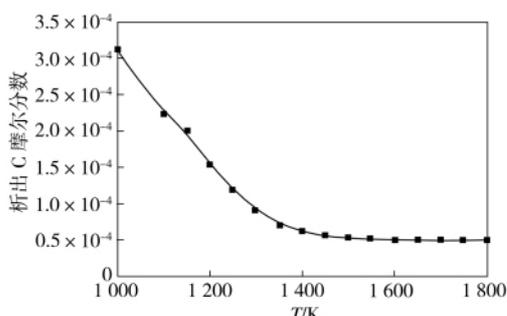
从图 1 中可看出,1 800~1 450 K 时,Nb 析出量很小;1 450~1 100 K 时,随着温度降低,Nb 析出量显著增加,1 200 K 时,Nb 的析出量约为 65%(见图 1(a))。1 800~1 400 K 时,随着温度降低,Ti 析出速度很快,1 400 K 时,Ti 的析出量



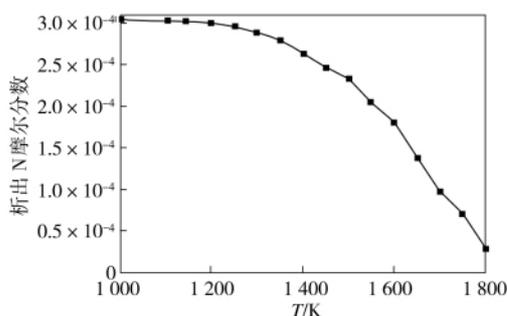
(a) Nb的析出量



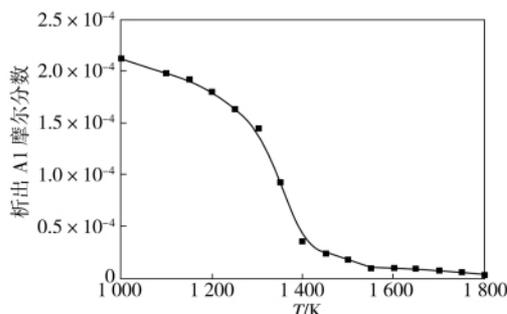
(b) Ti的析出量



(c) C的析出量



(d) N的析出量



(e) Al的析出量

图1 不同温度下复合碳氮化物中各元素的析出量变化
Fig. 1 Variation of precipitation of different elements in composite carbonitride with temperature

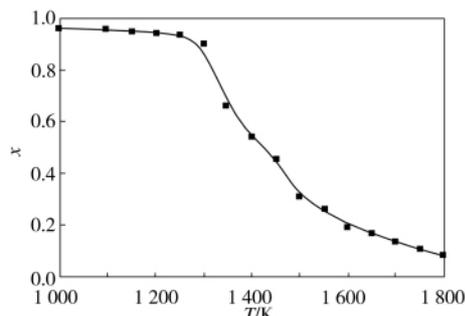


图2 x值随温度的变化

Fig. 2 x values at different temperatures

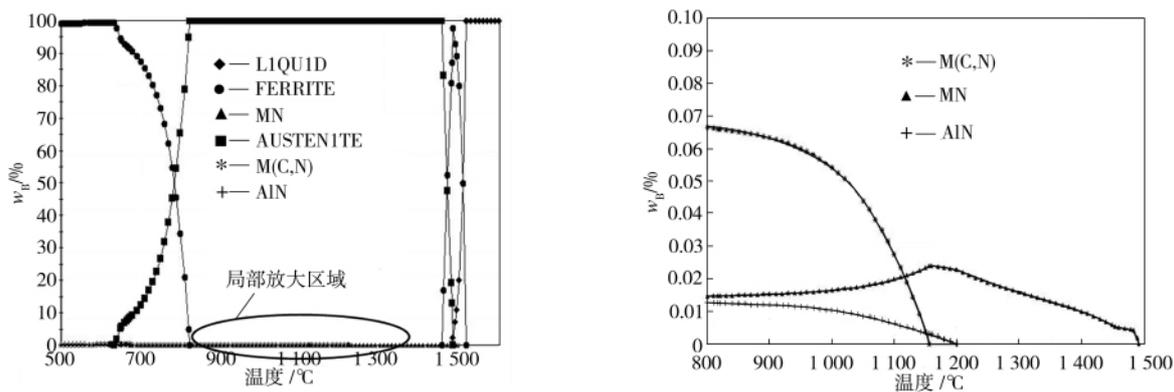
达90%以上(见图1(b))。1800~1400K时,C完全固溶于基体,随着温度降低,当Nb和C均处在显著变化时,以NbC为主的复合析出物(Nb,Ti)(C,N)开始析出(见图1(c))。N的析出变化与Ti相似,为TiN析出所致(见图1(d))。从热力学角度考虑,钢中AlN的全固溶温度在1449K左右。由于Nb、Ti的交互作用,Al的析出受到一定影响,1450K以上时,Al基本固溶在基体中,1000K时,Al的析出量略大于 2×10^{-4} (见图1(e))。

从图2中可看出,1800~1260K时,随着温度降低,Nb的理论占位分数x值先显著增大,后呈缓增趋势。

3 与JMatpro软件计算结果及EDS统计结果的比较

用JMatpro软件进行计算,得出X100管线钢(Nb,Ti)(C,N)析出相平衡图(见图3)。从图3中可看出,X100管线钢(Nb,Ti)(C,N)析出温度约为1433K,与热力学模型计算温度(1450K)基本接近;AlN的析出温度约为1473K,与热力学模型计算温度(1450K)大致相近。

X100管线钢碳氮化物析出物形貌及成分如图4所示。从图4(a)中可看出,1173K时,析出物多为细小弥散分布的(Nb,Ti)(C,N),EDS分析结果显示,细小圆形析出物为纯Nb析出物,椭圆形析出物中,Nb与Ti的原子比大于9,尺寸较大的正方形析出物中Nb与Ti的原子比约为4(见图4(b)),Nb的理论占位分数x为0.94(见图2)。1373K时,Nb与Ti原子比接近1(见图4(e)),细小(Nb,Ti)(C,N)析出物数量减小,与模型计算结果($x \approx 0.54$)基本一致。1473K时,以较大的椭圆形、方形和长方形析出物为主,细小的析出物消失。1523K时,Nb与Ti的原子比基本小于0.43(见图4(i)),析出物以方形、长方形为主,Nb大部分回溶,与热力学计算结果($x \approx$



(a) 相平衡图 (b) 局部放大图
图3 X100 管线钢碳氮化物析出相平衡图

Fig. 3 Phase equilibrium diagram of carbonitride precipitation in X100 pipeline steel

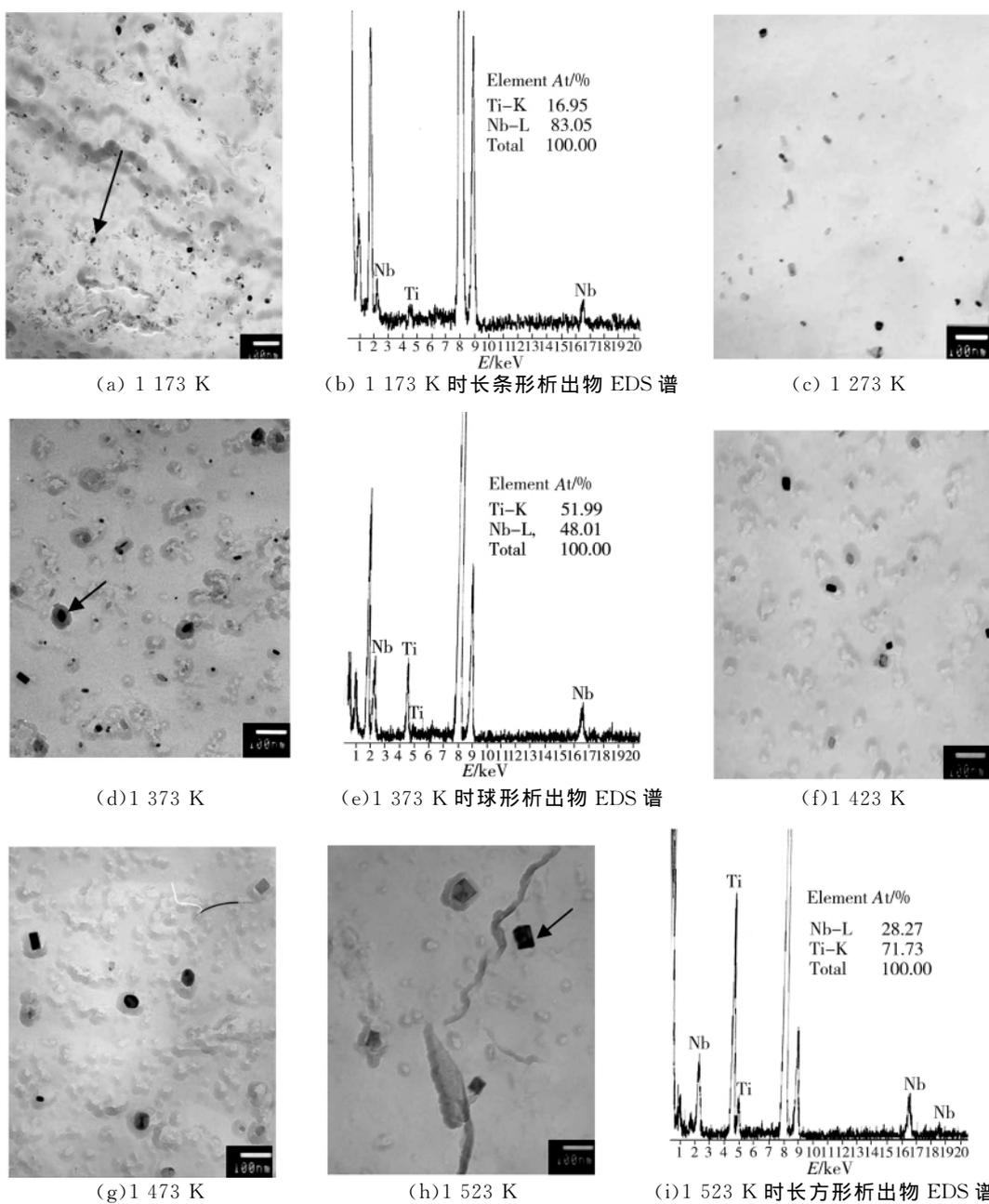


图4 X100 管线钢碳氮化物析出物形貌及成分

Fig. 4 Morphology and EDS patterns of carbonitride precipitation at different reheating temperatures

0.31)基本一致。

由此可见,热力学模型计算结果与JMatpro软件计算结果及EDS统计结果有较好的一致性。

4 结论

(1)1 450~1 100 K时,X100管线钢碳氮化物中Nb的析出量显著增大;1 800~1 400 K时,Ti的析出速度加快;AlN的析出温度为1 450 K左右。

(2)1 173 K时,形成大量细小的析出物(Nb, Ti)(C, N);Nb与Ti的原子比大于4;1 373 K时,Nb与Ti的原子比接近1;1 523 K时,析出物中以较大的长条形、方形为主,Nb与Ti的原子比小于0.43。

(3)热力学模型计算结果与JMatpro软件计算结果及EDS统计结果有较好的一致性。

参 考 文 献

- [1] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京:冶金工业出版社, 2006.
- [2] Speer J G, Michael J R, Hansen S S. Carbonitride precipitation in niobium/vanadium microalloyed steels[J]. Metall Trans, 1987, 18A: 211-215.
- [3] Rios P R. Method for the determination of mole fraction and composition of a multicomponent f. c. c. carbonitride[J]. Mater Sci Eng, 1991, 142A: 87-

- 92.
- [4] 向嵩,刘国权,李长荣,等. 低碳钢碳氮析出物的热力学计算[J]. 北京科技大学学报, 2006, 28(9): 818-822.
- [5] 唐广波,吴秀月,雍兮,等. 复合微合金化高强度低合金钢奥氏体相中碳氮化物析出热力学数值模拟[J]. 金属热处理, 2008, 33(8): 67-72.
- [6] 陈颜堂,郭爱民,李平和. Nb-Ti微合金化超低碳低合金高强度钢中第二相的析出行为[J]. 金属热处理, 2007, 32(9): 51-54.
- [7] Akamatsu S, Hasebe M, Senuma T, et al. Thermodynamic calculation of solute carbon and nitrogen in Nb and Ti added extra-low carbon steels [J]. ISIJ International, 1994, 34(1): 9-16.
- [8] 曹建春,雍岐龙,刘清友,等. 含铌钼钢中微合金碳氮化物沉淀析出及其强化机制[J]. 材料热处理学报, 2006, 27(5): 51-55.
- [9] 傅杰,刘阳春,吴华杰. HSLC钢中纳米氮化物的析出与作用[J]. 中国科学 E 辑, 2008, 38(5): 797-806.
- [10] Youshinaga N, Ushioda K, Akamatsu S, et al. Precipitation behavior of sulfides in Ti-added ultra low-carbon steels in austenite[J]. ISIJ International, 1994, 34(1): 24-28.
- [11] 郝士明. 材料热力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2004.

Precipitation and dissolution behaviors of carbonitride in Nb-Ti-Al X100 pipeline steels

Qi Liang, Shen Bangpo, Hu Yifeng, Zhang Yinghui

(School of Material Science and Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

Abstract: Based on an ideal two-sublattice model, a thermodynamic model for $(\text{Nb}_x, \text{Ti}_{1-x})(\text{C}_y\text{N}_{1-y})$ -AlN complex precipitates was constructed. The calculation shows that: Nb precipitates significantly at the temperature range of 1 450~1 100 K; Ti precipitates fast at the temperature range of 1 800 to 1 400 K; and the precipitation temperature of AlN is 1 450 K. TEM observation and EDS analysis demonstrate that, at the temperature of 1 173 K, a large number of small-size (Nb, Ti) (C, N) precipitates and the atomic ratio of Nb to Ti is greater than 4. When the temperature increases to 1 373 K, the atomic ratio approaches 1. And at the temperature of 1 523 K, the precipitates are mainly comparatively large strip and square, while the atomic ratio of Nb : Ti is smaller than 0.43. The calculation results agree well with those obtained by JMatpro software and those by EDS.

Key words: precipitation; dissolution; pipeline steel; carbonitride; thermodynamic model

[责任编辑 彭金旺]