

(申请工学硕士学位论文)

09CuPTiRE 钢晶粒超细化研究

培养单位：材料学院

学科专业：材 料 学

研 究 生：石 勤

指导教师：朱兴元 副教授

2006 年 4 月

分类号_____

UDC _____

密 级_____

学校代码_____10497

学 位 论 文

武汉理工大学

题 目_____09CuPTiRE 钢晶粒超细化研究

英 文

题 目_____Study on Grain Refinement for 09CuPTiRE Steel

研究生姓名_____石 勤

姓名_____朱兴元 职称_____副教授 学位_____博

指导教 士_____

师 单位名称_____材料学院 邮编
430070

申请学位级别_____硕 士 学科专业名称_____材 料
学_____

论文提交日期_____2006 年 4 月 论文答辩日期_____2006 年 4
月_____

学位授予单位_____武汉理工大学 学位授予日期_____

答辩委员会主席_____余世浩 评阅人 _____王华昌

_____胡建华

2006 年 4 月

摘 要

钢铁是极为重要的工程材料。随着国民经济的发展,对钢铁材料的数量和性能都提出了更高的要求。目前,碳素结构钢的屈服强度水平为 200MPa 级,低合金高强度钢的屈服强度水平为 400MPa 级,合金结构钢的抗拉强度水平为 800 MPa 级。为了满足未来经济和社会发展的需求,需要研究和开发出高强度和长寿命的新一代钢材。在这种背景下出现了新一代钢铁材料“超级钢”。开发超级钢的基本思路是:通过高洁净、均匀化、超细晶来大幅度提高钢材的性能。对钢铁材料微观组织的传统强化方法是:利用钢铁材料中的点缺陷(空位和间隙原子)产生固溶强化;利用线缺陷(位错)产生位错强化;利用面缺陷(晶界)对位错运动的阻碍产生晶界强化;利用体缺陷(如 $M(C, N)$) 化合物析出相产生析出强化。晶粒细化是提高金属材料强度但又不损害韧性的唯一方法。因此,在生产中获得有效的晶粒细化方法是相当重要的。目前,对钢铁材料进行晶粒超细化得到比较一致的认识的方法是:微合金化方法(Microalloying Processing),电磁方法(Electromagnetic Processing),热机械方法 Thermo-Mechanical Processing (TMP),微合金化(microalloying)细化方法。

本文研究利用形变诱导相变(DIFT)结合材料中加入微量 Nb 元素对 09CuPTiRE 钢的晶粒细化作用,进而对材料的强化;以及在 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变过程中,储存能对晶粒的形核和长大的影响,并结合试验数据验证强化作用。09CuPTiRE 钢是在应用于铁路车辆的生产制造,抗拉强度为 390MPa 级的 Cu-P 系耐候钢品种。在此基础上进行 Ti 微合金化并进行 RE 处理,开发研制的专用耐大气腐蚀钢板。经 6 年冶金工业大气下挂片暴露试验结果表明,其相对耐蚀率为对比 Q235 钢的 233%,其强度级别基本上与 Q235 钢在一个等级上。提高材料的强度,在现有成分体系的基础上研究新一代超细晶高强度耐候钢,提高其力学性能,而依靠材料的高纯度仍然保持其优良的耐候性。本研究证实了 Nb 元素作为微合金化元素加入 09CuPTiRE 钢中,能够通过晶粒细化和沉淀强化影响钢的组织与性能,进而提高其强度。为了探讨和验证在 09CuPTiRE 钢中添加 Nb 元素结合 DIFT 工艺细化 09CuPTiRE 钢的可能性,进行了两个阶段的试验。

第一阶段利用大生产坯料,在实验室通过新工艺控轧,研究在低温、大变形、力图产生变形诱导相变铁素体的新工艺条件下钢的组织演变规律和实验室钢的力学行为特点,考察和研究 09CuPTiRE 钢在低于临界温度下的大变形轧制中的 DIFT 相变性能,验证其在 DIFT 条件下的晶粒超细化能力;第二阶段的试验在保持原有耐候钢成分体系的基础上加入了微量的 Nb (0.02%),并进行了控轧模拟试验,第二阶段钢试验考察和研究形变温度对添加了 Nb 的 09CuPTiRE 耐候钢

的 DIFT 相变的影响。通过两个阶段对不含 Nb 和添加微量 Nb09CuPTiRE 钢轧制试样的力学性能的对比分析，发现 Nb 确实能够有效的细化 09CuPTiRE 钢的晶粒，并有效的提高其拉伸强度性能同时并不降低其韧性。钢中加入微量的 Nb 能有助于实现变形诱导铁素体相变，Nb 元素通过阻止奥氏体再结晶使轧制变形能可保留于奥氏体中，通过变形能的积累使奥氏体体系自由能升高，并且改善其形变诱导铁素体相变的热力学和动力学条件，实现形变诱导铁素体相变（DIFT）。DIFT 工艺可以提高钢的强度，而且并不损害钢的延伸率，试验结果显示：对于 09CuPTiRE 钢的屈服强度，细化后平均达到了 464MPa，而抗拉强度则达到了平均 571MPa，钢的延伸率为平均 27.2%。比没有采用形变诱导相变的常规工艺都有很大程度的提高。本研究还通过理论推导获得了 DIFT 过程中低碳含量钢中形变能的聚积即储存能的估计公式，以及 DIFT 相变包括晶胚形成的晶核和晶核的长大所形成的新相的体积分率公式。

关键词：09CuPTiRE 钢，超细晶粒化，形变诱导相变，储存能，Nb 添加物

Abstract

Steel is an extremely important material. As the national economy develops, the number and performance of steel materials have set higher requirements. Currently, the yield strength level of carbon structural steel is 200MPa grade, that of high-intensity low-alloy steel is 400MPa grade, and tensile strength of alloy structural steel is 800 MPa grade. In order to meet future economic and social development needs, the need for research and development of a new generation of high-intensity and long-life steel. Against this background a new generation of steel materials "super steel". The basic ideas of super steel development are: through high-cleansing, homogeneous, and ceramic crystal to significantly increase the performance of steel. The traditional methods steel materials for micro organizational strengthening are : use of point faults in steel for strengthening it by producing solid solution enhancement, use of line faults in steel for strengthening it by producing dislocation enhancement, use of face faults in steel for stopping the move of dislocation and use of space faults by producing precipitation. Grain refinement is the only way to enhance the resilience of metal materials intensity without sacrificing. Currently, the consistent ways of the ceramic grain refinement of steel are: Microalloying Processing, Electromagnetic Processing, Thermo-Mechanical Processing (TMP), Microalloying.

The study uses Deformation Induced Ferrite Transformation (DIFT) with materials to trace elements of Nb in 09CuPTiRE steel grain refinement role, and the strengthening of steel , and the effect of grain storage energy to growing of nuclei , and in the context of strengthening the role of the certification test data . 09CuPTiRE steel is used in the production of rail vehicles, tensile strength of 390MPa class 09CuPTiRE steel varieties of corrosion resistant steel. Compared to Q235 steel , their relative corrosion resistant rate is 233% higher. but their strength level is basically the same levels as a Q235 steel . The study confirmed as a micro-alloy element Nb of elements joined 09CuPTiRE steel, detailed and sedimentation through crystal grain steel reinforcing effects of the organization and performance, thereby increasing its intensity. To explore and certificate in 09CuPTiRE Nb added element of steel DIFT craft detailed 09CuPTiRE steel possibilities, a two-stage test was worked out.

Through two stages of the insertion of micro-Nb and steel rolling specimen Nb 09CuPTiRE Mechanics performance comparison analysis found Nb can really effective refine 09CuPTiRE steel grain, and raising the effective performance of its

tensile yield strength at the same time but does not diminish its toughness. Nb addition in steel can contribute to the achievement of transformation of austenite to ferrite in steel, Nb elements adopted generally can prevent crystallization of rolling deformation retained in steels, through the accumulation of deformation to the system of free will generally rise, and to improve their quality iron deformation induced change in the physical and thermodynamic dynamics conditions achieve economies of Eastern Rail DIFT. DIFT procedure can increase the intensity of steel, but does not harm steel toughness. Test results show : for 09CuPTiRE steel yield strength, the average reached after detailed 464MPa and 571MPa tensile strength is achieved average, the average rate of 27.2% steel extension. Compared to conventional techniques, DIFT processes have significantly improved these performances. The study also gained estimated formula of calculating stored energy, and the new body volume rate formula.

Key words: 09CuPTiRE steel, DIFT, ultra refinement, stored energy, Nb addition

目 录

第 1 章 引言.....	1
1. 引言.....	1
1.1 低碳钢晶粒超细化方法和国内外研究进展概述.....	6
1.1.1 微合金化 (Microalloying Processing) 细化方法.....	6
1.1.2 电磁场处理 (Magnetic or Electric Field Treatment) 细化方法	7
1.1.3 热机械 (Hot Mechanical) 方法.....	9
1.2 形变诱导铁素体相变晶粒细化.....	10
1.3 低合金耐候钢.....	17
1.4 09CuPTiRE 钢提高力学性能的必要性.....	20
1.5 形变诱导相变 (DIFT) 强化是提高 09CuPTiRE 钢力学性能的可行途径	22
1.6 在 09CuPTiRE 钢中添加 Nb 元素结合 DIFT 工艺细化 09CuPTiRE 钢... ..	22
第 2 章 试验方法和试验结果.....	24
2.1 第一阶段钢控轧试验及结果.....	24
2.2 第二阶段钢控轧试验及结果.....	27
2.3 两个阶段试验结果的比较.....	30
第 3 章 影响 09CuPTiRE 钢 DIFT 因素的讨论.....	32
3.1 09CuPTiRE 钢 DIFT 的热力学原理和形变储存能估计.....	32
3.2 化学成分对 09CuPTiRE 钢 DIFT 的影响.....	36
3.2.1 C 元素的影响.....	37
3.2.2 Mn 元素的影响.....	38
3.2.3 Nb 元素的影响.....	39
3.2.4 Cu 元素的影响.....	40
3.2.5 Ti 元素的影响.....	41
3.2.6 RE 元素的影响.....	41
3.2.7 P、O、S 元素的影响.....	42
3.3 形变参数对 09CuPTiRE 钢 DIFT 的影响.....	42
3.3.1 温度和应变速率对形变诱导铁素体相变的影响规律.....	45
3.3.2 变形温度的影响.....	46
3.4 过冷度和力学变形参数的综合影响.....	46
3.5 DIFT 的动力学和晶核形核长大探讨.....	47
第 4 章 结论和展望.....	53

第 1 章 引言

1. 引言

钢铁是极为重要的工程材料。随着国民经济的发展,对钢铁材料的数量和性能都提出了更高的要求,面对近年来铝和镁等金属材料、塑料和陶瓷非金属材料以及复合材料的广泛应用,对钢铁材料提出了不断地改进钢材质量、降低生产成本、增强钢铁材料的竞争能力的挑战。目前碳素结构钢、低合金高强度钢和合金结构钢是大量生产和应用的钢类,三类钢的产量约占钢产量的 70 %。目前,碳素结构钢的屈服强度水平为 200MPa 级,低合金高强度钢的屈服强度水平为 400MPa 级,合金结构钢的抗拉强度水平为 800 MPa 级。为了满足未来经济和社会发展的需求,需要研究和开发出高强度和长寿命的新一代钢材。如果碳素结构钢的屈服强度由 200 MPa 级提高到 400 MPa 级,低合金高强度钢的屈服强度由 400 MPa 级提高到 800 MPa 级,合金结构钢的抗拉强度水平由 800 MPa 级提高到 1 500 MPa 级,即钢的强度性能翻番,则仅从满足强度要求来看,钢材的用量就可以节省一半。当然,实际应用的钢材,有相当一部分是为了满足刚度要求的;钢材的强度翻番,它的弹性模量基本上没有大的变化,因此,这种情况下的低合金高强度钢和低合金低强度钢之间没有什么区别。尽管如此,钢材强度级别的翻番的效益是极为明显的。同时,通过高洁净度、高均匀度、超细晶粒的方法来达到新一代钢材的高强度和长寿命目标,则也可能带来钢材外观、耐腐蚀性和耐候性性能的提高,而为钢材应用增添了新的活力。在这种背景下出现了新一代钢铁材料“超级钢”。开发超级钢的基本思路是:通过高洁净、均匀化、超细晶来大幅度提高钢材的性能。如,对低碳钢 Q195 ~Q235,在不添加合金元素前提下,把屈服强度从 200MPa 级提高到 400~500MPa 级,就意味着结构质量的减轻、成本降低和效益的提高。20 世纪 90 年代以来,在国际上,包括中国等多个国家都启动了“超级钢”的研究计划,其目的在于在大幅度节约资源、节约能源和保护环境的前提下研究新一代的钢铁材料,即在不增加或仅仅少量增加合金元素的条件下,大幅度或成倍地提高钢的强度与使用寿命,同时改善钢铁的韧性与塑性。开发超级钢的基本思路是:通过组织的高洁净、均匀化、超细晶来大幅度提高钢材的性能。例如,对低碳钢 Q195 ~Q235,在不添加合金元素的前提下,把屈服强度从 200MPa 级提高到 400~500MPa 级,它意味着减轻结构质量、降低成本和提高效益。超级钢开发成功,将会促成钢铁生产领域里产品的更新换代。日本的“超级钢”计划于 1997

年启动，称为“新世纪结构材料”，我国的“超级钢”计划是 1998 年启动的“新一代钢铁材料的重大基础研究”。通过以往钢铁材料的大量试验表明，在一定洁净度和低合金化条件下，钢的组织控制是获得优良综合性能特别是高强度、高韧性的关键。因此，这些“超级钢”计划研究的核心都是如何通过适当的组织控制获取所要求的高性能。我国在 1997 年启动了“新一代微合金高强高韧钢的基础研究”计划，尔后该计划于 1998 年被并入“新一代钢铁材料的重大基础研究”973 项目。这个项目的目的是：研究、开发新一代钢铁材料，提高钢的强韧性和使用寿命，使之具有良好的强韧性配合，优良的性能价格比，强度和/或使用期限翻番。该计划包括下面三种初始强度级别的钢材（1）200MPa 级低碳钢（以 Q235 为代表）；（2）400MPa 级低合金钢或者微合金钢（以 16Mn 为代表）；（3）800MPa 级合金结构钢（以 42CrMo 为代表）。为达到强度和性能翻番的目的，973 项目综合采用了钢铁材料组织的组织超细晶粒技术、净化技术和均匀化技术。对钢铁材料微观组织的传统强化方法是：利用钢铁材料中的点缺陷（空位和间隙原子）产生固溶强化；利用线缺陷（位错）产生位错强化；利用面缺陷（晶界）对位错运动的阻碍产生晶界强化；利用体缺陷（如 $M(C, N)$ 化合物析出相产生析出强化。已有的研究证实，对于添加了微量碳氮化物形成元素如 Nb, V, Ti 的低碳钢来说，主要的强化方式可以归纳为以下几种：即固溶强化、沉淀强化、位错和位错亚结构强化、晶粒细化等。当通过一定的热加工工艺使钢材在冷却时获得贝氏体或部分马氏体时，由于贝氏体片有效晶粒尺寸的减小造成强化和位错亚结构强化。人们通常利用在奥氏体区析出的细小碳氮化物阻碍晶界迁移来细化奥氏体晶粒，为随后生成的铁素体(或贝氏体)提供更多的非自发形核地点来细化铁素体晶粒，同时利用在铁素体区析出的碳氮化物获得沉淀强化效果。二十世纪五十年代，N.J.Petch 由对低碳钢的下屈服点的实验，从而提出了著名的晶粒尺寸和屈服应力的 Hall—Petch 公式^[1]：

$$\sigma_y = \sigma_i + K_y d^{-\frac{1}{2}} \quad (1-1)$$

σ_y 是流变屈服应力， σ_i 和 K_y 是和材料特性有关的常量， d 是多晶体的平均晶粒直径。上式表明，钢材的强度随晶粒尺寸的减小而增大。

大量的试验结果还证明，Hall—Petch 公式也适用于整个流变范围直至断裂，裂纹临界扩展应力 σ_f 也有类似的表达式，仅仅是常数 σ_i 和 K_y 有所不同^[1]。这表明，钢材的韧性同时随着晶粒尺寸的减小而改善。表征钢材韧性能力的韧—脆转变温度（ductile—brittle transition temperature） T_c 和晶粒尺寸 d 有如下关系^[2]：

$$T_c = a - b d^{-\frac{1}{2}} \quad (1-2)$$

式中， a 和 b 都是常数， $b > 0$ 。在此基础上，人们运用物理冶金学的观点，

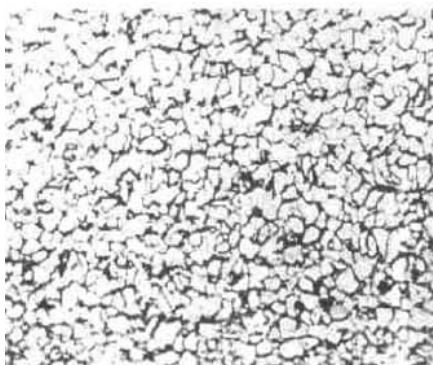
研制和发展了少珠光体钢、无珠光体钢乃至无间隙原子钢及针状铁素体钢(或贝氏体钢),微合金元素(特别是 Nb)对奥氏体再结晶以及整个控制轧制工艺过程的影响的规律和原理以及控轧工艺(包括控冷)广泛得到应用;复合微合金化引起人们的注意。其它如夹杂物形态控制、焊接工艺和性能等问题也进行了卓有成效的研究。然而,传统控轧工艺要求在按低的温度下进行大形变量的轧制,而从较高的钢坯加热温度或粗轧、终轧温度待冷到很低的精轧温度需要较长的道次间停留时间,这对轧机寿命和生产率都有严重影响。为此,以传统控轧工艺为基础,在有关的理论研究成果指导下,人们又研究和再结晶控轧工艺,微合金元素 Ti 和 V 在控轧中的作用受到了充分的重视, $\gamma - \alpha$ 相变对铁素体晶粒尺寸的影响已经深入进行了研究。一系列新的再结晶控轧工艺和新的微合金钢种已被开发并开始进行工业化生产。20 世纪 80 年代发展的控轧控冷技术,可将含 Nb、Ti 等微量元素的低碳钢的铁素体晶粒细化到 $10\mu\text{m}$ 左右,同一时期, Yada 等人发现可以通过一道次热形变轧制,将 C—Mn 钢的铁素体晶粒细化到 $2-3\mu\text{m}$ 左右,力学性能相比于控轧控冷钢有极大的提高;其拉伸强度和延伸率分别达到平均 800Mpa 和 20%^[3]。宋立秋等人进行了具体的验证试验,验证钢的晶粒细化可以在提高钢的强度性能的同时不会降低其韧性。试验钢为 120t 转炉冶炼,连铸成 $200\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 的连铸板坯,板坯在 1450t 热连轧机上轧制成 $3.0\text{mm} \times 1000\text{mm}$ 的热轧钢卷试验钢的化学成分和力学性能如表 1-1 所示。在热轧钢卷上制取金相和电镜试样,试样经研磨抛光后,用 3%的硝酸酒精溶液腐蚀,在 Neophot 光学显微镜下观察试验钢的显微组织及形貌,测定其显微硬度,并进行各组织相体积分数的测试;利用 JSM-5600LV 扫描电镜分析珠光体形貌;采用电解双喷法制备 TEM 试样,在 H-800 透射电镜下进行显微结构观察,钢板近表面和钢板心部的微观组织如图 1-1 所示,显微组织分析结果如表 1-2 所示。

表 1-1 试验钢的平均化学成分和力学性能

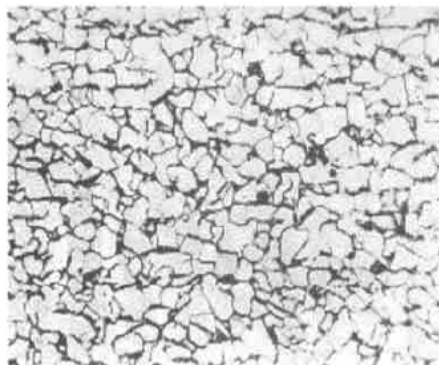
化 学 成 分 /%					力 学 性 能			
C	Si	Mn	P	S	σ_s/Mpa	σ_b/MPa	$\delta_5 / \%$	冷弯 180° B=35mm
0.13	0.29	0.47	0.014	0.007	530	420	33	d=a

表 1-2 显微组织分析

试样号	显微组织	铁素体(F)晶粒尺寸/ μm	铁素体体积分数 /%	珠光体(P)体积分数/%
1	F+P	4.4	89	11
2	F+P	4.3	90	10
3	F+P	4.6	87	13
4	F+P	5	87	13
5	F+P	4.9	88	12
6	F+P	4.6	89	11
平均		4.6	88	12



(a) 近表面



(b) 心部

图 1-1 钢板显微组织

根据试验结果和 Pickering 脆转温度关系的分析, 宋立秋等人观测到钢板的铁素体平均晶粒尺寸由 $15\mu\text{m}$ 细化到 $4.6\mu\text{m}$, 将使钢的屈服强度提高 $50 \sim 100\text{Mpa}$; 晶粒细化的脆性矢量为 -0.66e/MPa , 这使当铁素体晶粒尺寸由传统普碳钢的 $20\mu\text{m}$ 细化到 $5\mu\text{m}$ 时, 其冲击转变温度降低约 81°C 。可见, 通过晶粒细化不会降低钢的冲击韧性, 甚至提高钢的冲击韧性^[4]。对试样作了显微硬度测试, 测试结果示于图 1-2。由图可知, 随着钢板由表面到心部距离的变化, 显微组织中铁素体和珠光体的显微硬度呈下降趋势。在板坯生产条件下, 由于整个钢板端面(钢板表面至心部)不易保证相同的冷却速度, 因此在钢板端面上存在晶粒尺寸的差异。由图 1-1 的显微组织可以看出, 钢板表面的晶粒尺寸比心部的晶粒稍细,

其显微硬度表现为钢板表面比心部的硬度略高。

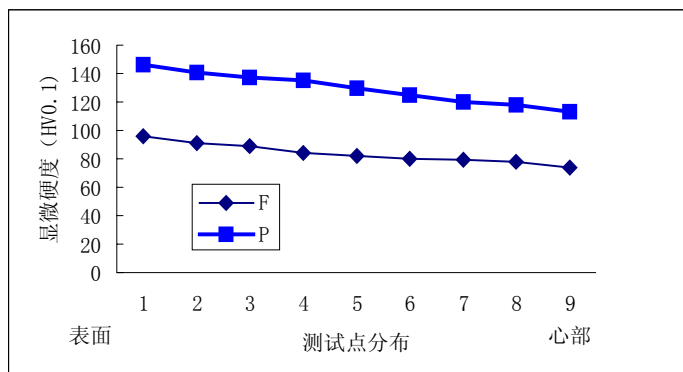


图 1-2 试验钢的显微硬度

翁宇庆等的研究表明,钢铁材料的超细晶粒,一般和它的高洁净度以及高均匀性有密切关系^[5]。为有效减小低碳钢的晶粒尺寸,推荐纯净度应该达到杂质总含量 $\Sigma(N+O+P+S)<400\text{ppm}$ 左右,但一般能够有效的形成超细晶粒的钢,其杂质总含量 $<100\text{ppm}$ ^[6]。这可能是因为在铁素体超细晶粒的晶核形成过程中,存在着晶核形成速度和晶粒长大速度的竞争;杂质促进晶体缺陷的形成和聚集,而提高晶核形成速度,晶核形成后,由于奥氏体母相晶体缺陷的聚集,晶核周围晶核形成时未消耗的缺陷对其长大速度的促进超过了对晶核形成速度的作用,即相对抑制了晶核形成速度,而使形核总数减少,获得超细晶粒比较困难。

Hodgson 等在对低碳钢中超细铁素体的研究中提出,铁素体超细晶粒的尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右^[7],翁宇庆认为钢材的晶粒尺寸 $<4\mu\text{m}$,即可称为超细晶粒钢^[5]。超细晶粒对钢的强韧化作用是通过以下几个方面实现的:(1)通过合金元素和间隙元素原子溶解于基体组织产生固溶强化,它是点缺陷的强化作用;(2)通过加工变形增加位错密度造成钢材承载时位错运动困难(位错强化),它是线缺陷的强化作用;(3)通过晶粒细化使位错穿过晶界受阻产生细晶强化,它是面缺陷的强化作用;(4)通过第二相(一般为 $M_x(C, N)$ 析出相或弥散相)使位错发生弓弯(奥罗万机制)和受阻产生析出强化,它是体缺陷的强化作用。这 4 种强化作用中,细晶强化在普通结构钢中,强化效果最明显,也是唯一的强度与韧性同时增加的机制。其他 3 种强化机制表现为强度增加,塑性(有时韧性)下降。位错塞积引起相邻的晶粒中产生应力,当这一应力达到临界值时,在此晶粒相邻的晶粒内就启动新的位错源。因此,屈服过程从一个晶粒扩展到另一个晶粒。而晶粒尺寸又决定了位错形成晶界塞积所运动的距离,从而确定了位错的数量。随着晶粒尺寸的增大,塞积将含有大量的位错,从而在相邻的晶粒中引起较高的应力集中。因此,

晶粒越粗大，其屈服过程越易发生，而晶粒越细，其屈服过程越不易发生，屈服强度越高。发展超细晶钢，就是利用超细晶化发展细晶强化的强韧化作用。实验证实，Hall-Petch 公式可以应用到晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 的尺度，Morris 等认为，该公式可以应用到晶粒尺寸大约为 20nm 的情况^[8]。但是实验表明在亚微米尺度下，多晶体材料的屈服强度—晶粒尺寸曲线，偏离常规的 Hall-Petch 公式^[9]。这是因为 Hall-Petch 关系是建立在经典的位错理论的假设上，即大量的位错是弹性的和在充分塞积状态下，并且位错源可开动的位错数量是无限的。随着晶粒尺寸的下降，塞积位错数目减少，在塞积群头部的应力集中下降，就要求一个更大的应力去补偿它，所以屈服强度就提高了，这就是细化晶粒可以提高屈服强度的一个理论解释。而在纳米晶体变形过程中，少有（甚至没有）位错行为，尤其是金属单质样品的变形过程则主要由晶粒转动和晶界滑动完成。

1.1 低碳钢晶粒超细化方法和国内外研究进展概述

晶粒细化是提高金属材料强度但又不损害韧性的唯一方法。因此，在生产中获得有效的晶粒细化方法是相当重要的。目前，对应低碳钢生产中的三个阶段，即冶炼过程化学成分调整阶段、液固相转变结晶阶段和固相相变阶段，得到比较一致认识的晶粒超细化方法是：

- 1)微合金化方法 (Microalloying Processing),
- 2)电磁方法 (Electromagnetic Processing),
- 3)热机械方法 Thermo-Mechanical Processing (TMP)。

1.1.1 微合金化 (Microalloying Processing) 细化方法

钢中添加的传统上应用的合金元素的量通常是以 1% 为单位的；当添加量较少时，对钢的性能影响较小，则不能称为合金元素，这样的常量合金元素主要有 Mn、Si、Cr、Ni、W 等。另一些合金元素，当添加量大于或者等于 0.2% 时，即能对钢的性能产生显著的影响，可称之为少量合金元素，如合金结构钢的 Mo、V 等。还有些合金元素，当添加量不超过 0.2%，甚至低至 0.001% 时，即能对钢的某一性能产生显著的影响，如 B、Nb、Ti、V、RE 等，它们被称为微合金元素。合金元素在不同的钢种中能产生有效作用的添加量是不一样的。因此在某些钢中它们是微合金元素，但是在另外一些钢中它们可能是少量合金元素，甚至是常量合金元素。一般来说，凡是在基体化学成分中添加了微量（不大于 0.2%）的合金元素，从而使得钢的一种或者几种性能具有明显变化的钢都可以称作微合金钢。

微合金化元素在钢中的应用的基本原理在于其在钢中的固溶、偏聚和沉淀作

用,尤其是微合金元素与碳、氮交互作用,产生了诸如晶粒细化、析出强化、再结晶控制、夹杂物改性等一系列的次生作用, 这些因素综合的对钢产生了强韧化效果。在低碳含量下改善钢的强度、韧性和延性的关键在于通过奥氏体转变所产生的铁素体晶粒的细化,通过单独或者复合添加微量合金化元素 Al、Nb、V 或者 Ti 可以达到奥氏体晶粒细化从而铁素体晶粒也细化的效果。根据钢的固溶处理情况, Nb 能够起晶粒细化剂或者析出强化剂的作用,在较低的固溶温度 ($<1000^{\circ}\text{C}$) 下大部分 Nb 不固溶,而那些脱离溶体的 Nb 的碳氮化物质点则将对晶界的移动起阻碍作用,从而获得细晶粒^[10]。对低碳钢的微合金化,是和低碳钢价格低廉的要求相协调的。一般对微合金钢的界定是:钢中加入 Ni、V、Ti 元素的总和不超过 0.15%^[11]。Sanhong Zhang 等将化合物 (TiC, VN, TiN 等) 热压入碳含量 wt=0.1% 的钢中,发现这些化合物都有促进铁素体形核的作用,其中, VN 最为有效^[12]。加入钢中的合金化元素,若形成第二相,则可能对晶粒长大起钉扎作用。钉扎作用是传统的合金化细化晶粒方法中起作用的机制,但对低碳钢的超细晶粒化,促进形核机制可能起着主导作用^[13]。单纯的合金化超细化技术对钢铁材料组织的细化作用有较大的局限性,它往往是结合一定的热处理工艺进行综合超细化,这样才能得到较好的效果。对 C-Mn 和 C-Mn-Nb 钢的对比试验表明,在轧制快速冷却时的大形变加工热处理下,加工温度为 530°C 的 C-Mn 钢和加 Nb 钢的铁素体晶粒直径分别为 $1.2\mu\text{m}$ 和 $0.7\mu\text{m}$,并且为获得同一晶粒直径的加 Nb 钢的加工温度可以高一些,即在高 $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ 情况下可获得相同晶粒直径^[14]。在低碳钢中添加微合金化元素,并结合控轧控冷(TMCP)工艺从而细化晶粒,在工业上已有应用。并且业已发现,随着终轧温度下降,铁素体晶粒尺寸也有减小^[10]。微合金化方法是低碳钢晶粒超细化的有效途径。它可以同时满足晶粒细化而又不过分提高材料成本的要求。

1.1.2 电磁场处理 (Magnetic or Electric Field Treatment) 细化方法

强电磁场可使奥氏体和铁素体的 Gibbs 自由能降低,从而提高 A_{e3} 温度。磁场的场强每增加 1T, A_{e3} 温度升高 $1\sim 3^{\circ}\text{C}$,幅度随着钢液成分的不同而变^[15],因此强磁场或电场与温度、压力、化学成分等因素一样,也是影响金属相变的因素。研究表明,电磁场对钢材凝固结晶相变和固态再结晶相变都可以起到细化晶粒的作用。凝固相变中,外加交变磁场可减小等轴晶尺寸以及柱状晶体积分数,细化效果不仅取决于磁感应强度,还与电流强度、电流波形及频率等因素有关。熔体与交变磁场相互作用将产生感应电流,产生电磁力,导致熔体内产生规则的波动,破碎长大的晶粒从而细化了凝固组织^[15]。在固相相变中,试验证实电磁

场对晶粒恢复、再结晶等过程有影响，可以细化晶粒。王金录等人认为这是足够大的磁场提供了静磁能，而加大了相变驱动力，并可能影响原子的扩散，而促进相变形核^[16]。冯光宏等人将控轧控冷的低碳 MnNb 钢试样加热到 1000℃，然后放到稳恒磁场中空冷至室温；实验发现其晶粒尺寸随稳恒磁场的磁通密度的增大而减小，基本上呈直线关系^[17]。邸洪双等人研究了电磁场作用下塑性变形组织的细化情况，研究结果表明，电磁场对变形后的组织有明显的影响，在相同的变形条件下随着磁场强度的增加，晶粒细化作用加强。实验材料为宝钢热轧厂生产的 SS400 钢，其化学成分如表 1-3 所示。实验在 Gleeble—1500 热模拟实验机上进行。在现有的 Gleeble—1500 热模拟实验机上安装了电磁场装置、用于电磁场的大电流和低电压直流整流装置。实验过程中可以通过调节整流装置的输出电流来改变电磁场装置的电磁感应强度。电磁场装置的铁芯用工业纯铁制做而成，在铁芯上缠有一定匝数的水冷铜线圈。实验时将试样置于电磁场装置的 N，S 极之间。

表 1-3 实验用钢的平均化学成分(质量分数%)

C	Si	Mn	S	P
0.114	0.023	1.19	0.016	0.007

实验研究分为单道次压缩实验和双道次压缩实验。单道次压缩实验时将直径 8mm，长 15mm 的试样以 40℃/s 的速度加热到 1000℃，保温 3min，以 3℃/s 的速度冷却到所设定的变形温度进行压缩。加热过程中不施加电磁场，以免电磁场对热模拟机的加热系统及采样系统产生干扰。在冷却过程中将电磁场调到所设定的强度，热模拟机按照预先设定好的工艺进行压缩变形。变形温度分别为 1000，950，900，850，800，750 和 700℃，变形程度为工程应变 60%，变形速度为 1s⁻¹，电流强度分别为 4，5，6 和 7kA。双道次压缩实验时，将直径 8mm，长 15mm 的试样以 40℃/s 的速度加热到 1000℃，保温 3min，以 3℃/s 的速度冷却到 950℃，在电磁场作用下变形，变形程度为 20%。然后以 20℃/s 的速度迅速冷却到 780℃，在电磁场作用下保温不同时间后进行压缩变形，变形程度为 40%。为比较施加电磁场对组织的影响，采用同样的变形条件分别做了施加电磁场和不施加电磁场的两组实验。从图 1-3 所示的显微组织可以看出，电磁场对变形后的组织有显著的影响，在相同的变形条件下随着磁场强度的增加，晶粒细化作用加强^[18]。随着磁场强度的加强，磁场作用下的钢其 Gibbs 自由能降低。由于奥氏体是非磁性相而铁素体是铁磁性相，强磁场使奥氏体向铁素体转变的自由能发生变化，也就是：随着磁场强度的加强，奥氏体的自由能不变或者只发生微小的降低，因为奥氏体是非磁性相不易磁化，而铁素体是铁磁性相容易磁化，因此，相对来

说,铁素体的自由能下降得比较明显,因而奥氏体更容易向铁素体转变,即提高了 Ar_3 温度,促进了相变。磁场与形变量,冷却速度等因素一样可以细化再结晶晶粒。因为磁场改变了奥氏体和铁素体的自由能,增大了相变驱动力(自由能之差),从而使奥氏体更容易向铁素体转变,单位时间内形核的数目多,即形核率增加,这样单位体积内晶粒的数目也多,所以磁场有效地细化了铁素体再结晶的晶粒。其中关键的是奥氏体向铁素体转变时的磁性转变,因此磁场应在磁性转变开始前就加上,这样一来相变开始不久,新相与母相之间的自由能差便开始增大,相变驱动力也随之增大,从而促进了铁素体晶粒细化。

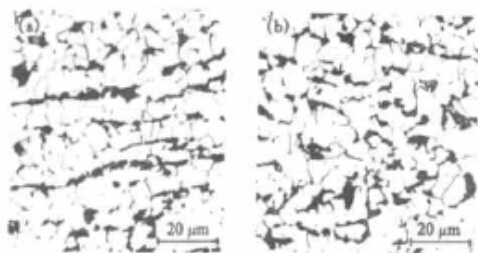


图 1-3 有无电磁场作用变形后的显微组织 750℃进行变形,变形速度 1s-1,变形程度 60%,变形后空冷,有磁场时回路中的电流为 6000A。(a) 无磁场 (b) 有磁场。

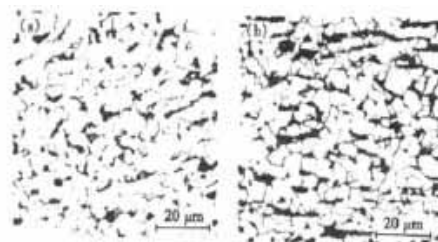


图 1-4 不同磁场强度下变形后的显微组织 加热温度 1000℃,保温 3min,变形温度 800℃,变形程度 60%,变形后空冷。(a) 6000A (b) 7000A

1.1.3 热机械(Hot Mechanical)方法

热机械方法应变诱导相变 (Strain induced transformation)

这是将低碳钢 (一般碳含量 $\leq 0.25\%$),加热到稍高于奥氏体相变 Ac_3 温度以上,对奥氏体施加连续快速大压下量变形,然后急冷,从而可获得超细的铁素体晶粒^[3]。在变形过程中,形变能的聚积使得奥氏体向铁素体转变的相变点 Ad_3 温度上升,在变形的同时发生铁素体相变,并且变形后进行快速冷却,以保持在形变过程中形成的超细铁素体晶粒。在形变诱导相变细化技术中,变形温度和变形量是两个最重要的参数。随变形温度的降低和形变量的增加,应变诱发铁素体相变的转变量增加,同时铁素体晶粒变细。这种晶粒细化的方法也被称作 DIFT (deformation induced ferrite transformation)。由于 DIFT 相变的过程接近于现有的 TCMP (控轧控冷) 轧钢工艺,因此将 DIFT 相变的过程实现工业化是可能性很大的。

1.2 形变诱导铁素体相变晶粒细化

为了改善钢中铁素体的强度及韧性，如上所述，已进行了许多方法的研究。在这些方法中，控制轧制是相当有效的方法之一。在合金化的钢中用这种方法生产的铁素体钢其晶粒可细化到 $5\mu\text{m}$ 左右。铁素体超细化主要靠在 Ar_3 温度附近的大应变，并快冷以防止晶粒长大来实现。终轧时采用尽可能高的应变速率和尽可能短的道次间隔。从根本上来讲，铁素体晶粒超细化的本质是应变作用下的 $\gamma\text{-Fe}$ 向 $\alpha\text{-Fe}$ 的同素异晶转变过程，该过程在不同程度上受间隙原子 C，代位原子 Mn 及微合金化元素的影响。20 世纪 80 年代，Yada 等人的工作发现，采用类似控制轧制的方法，通过 1073K 下大形变量的轧制，逐道次变形积累，普通 C—Mn 钢的晶粒可以进一步超细化到 $2\sim3\mu\text{m}$ 。这种方法对普通低碳钢就是在相变温度附近或稍高，采用大的压下量轧制后控制进行快速冷却。Yada 等人的试验中，试验钢的成分如表 1-3。从 1223K 温度开始以 0.05K/s 冷却速度进行冷却时，表 1-3 中钢的先共析铁素体开始转变温度为 1060K。

表 1-3 试验钢的平均化学成分 (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Al	N
0.11	0.02	1.00	0.003	0.002	0.019	0.0019

通过感应再加热的试样被变形到 2.5mm 厚，在等温停留或完全变形以就在现场淬火。结果发现：a. 形成铁素体的临界应变量大大约是 0.5，该值随温度和应变速率仅有稍微的变化；b. 随温度降低和应变的增加铁素体分数在增加；c 在热变形时，超低碳钢中从奥氏体到铁素体的流变应力水平降低是非常明显的。显然，在流变期间发生了相变。另外试验也考察了应变对超细铁素体形成的影响。大量的形变作用于先共析铁素体，像那样也能引起类似的再结晶。如果应变不是足够大，相应的铁素体对应于图 1-5(a)，好像变长了，但没有发生再结晶。但在相同的时间内，新形成的超细铁素体晶粒也被观察到。值得注意的是在图 1-5 (c) 中，观察到的再结晶铁素体和新形成的超细铁素体在尺寸上没有明显的差别。这说明在应变较大时，再结晶过程通常伴随超细铁素体同时形成。这种超细化晶粒的现象，被解释为是形变诱导相变和铁素体动态再结晶综合作用的结果。

澳大利亚的 Hodgson 等提出了 UFF (ultra fine ferrite) 铁素体晶粒的概念^[7]，报告了在轧制钢板中产生 UFF 的新的方法：在较高的过冷度和轧制应变下，通过 SIT (Strain induced transformation, 应变诱导相变) 产生低碳钢中的超细晶粒。在高速实验室轧机上轧制普碳钢 (0.06wt%C-0.59Mn)，试样的厚度是 2mm，在不锈钢保温盒中加热，以防止试样的过度氧化。加热条件是 1250℃，时间是

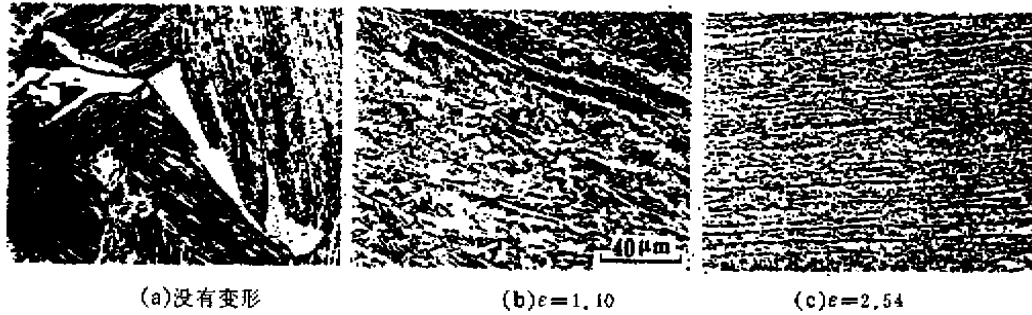


图 1-5 试验钢在 1023K 温度下形变显微组织的变化（应变率 50s^{-1} ，形变后立即淬火）

15min，产生奥氏体晶粒尺寸在 $100-200\mu\text{m}$ 之间。试样然后在轧机上作单道次轧制，压下量是 30%，轧制速度是 24m/min 。轧制试样空冷或者在 600°C 中的沙浴中保温 1 小时然后在羊毛板中间缓冷以模拟卷取。钢的 Ar_3 温度估计为 780°C ，用于轧制进口温度。在试验中发现，先奥氏体的体积、应变条件和温度控制都对低碳钢中 UFF 起作用，晶粒细化的效果是由于在较大的奥氏体内的中的 SIT 激发的。用沿轧制方向切下的试样测试力学性能。屈服应力大约提高 350Mpa 。试样用 2% 硝酸溶液浸蚀后，进行光学显微观察。在接近表面区域存在大约 $1\mu\text{m}$ 的 UFF 晶粒，分布深度大约为总深度的 $1/4-1/3$ 。心部则包含粗糙的铁素体晶粒（ $5-10\mu\text{m}$ ）和珠光体。如图 1-6 所示。模拟卷取的试样表现的微观组织分布和晶粒大小与自然冷却的试样相当一致。这表明，UFF 晶粒是相当稳定的，并在相变冷却过程中不会粗化。对等轴铁素体组织的 TEM 分析表明，在许多晶界上存在着碳化物。而且内部几乎没有位错组织，如图 1-7 所示。而且，等轴铁素体之间的晶界是平面的，如图 1-8 所示。显然，这种平面晶界是低能晶界。



图 1-6 包含表面的 UFF（黑色）和心部的粗晶粒（亮）的分层组织量边界

翁宇庆系统地总结了这些试验现象，将之称为形变诱导相变(Deformation Induced Ferrite transformation，简称为 DIFT)，并认为 DIFT 有如下的规律：a.DIFT

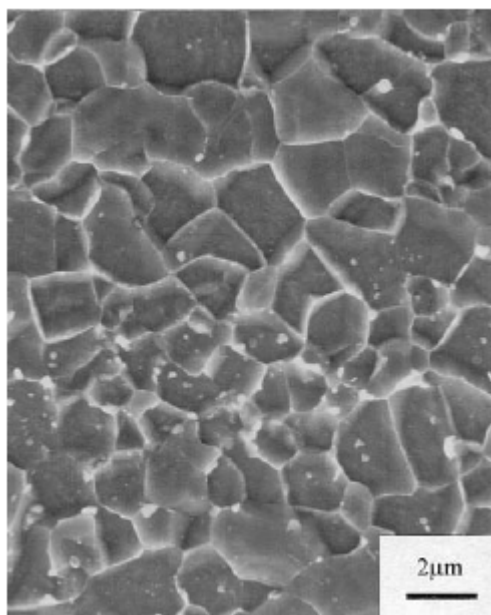


图 1-7 表面区域的 UFF 晶粒有分离的碳化物粒



图 1-8 TEM 显示铁素体平面晶界和低的位错密度

中临界形核率小于其余的相变；b.DIFT 发生的温度范围比较宽，在 $Ad_3 - Ar_3$ 之间；c.与常规的轧制相比，DIFT 的轧制力增加了 20%—30%，远小于大多数平板轧机的轧制能力；d.DIFT 是形核为主的过程。f.在铁素体形成后，有一个动态回复（dynamic recrystallization, DR）的过程，这个过程降低了位错密度并产生等轴铁素体；g.一些微合金元素有助于 DIFT 过程的进行；h.降低钢中的碳含量可以增加 DIFT 的驱动力^[19]。在传统的控制轧制（再结晶控轧和未再结晶控轧）中，形变的作用是促使奥氏体的状态发生变化，使得其发生再结晶或者形成扁平状奥氏体，并在奥氏体内引入形变带等缺陷，从而为铁素体提供更多的形核位置。而 $\gamma - \alpha$ 相变是发生在形变之后的冷却过程中的。在这种情况下，形变与相变是分离的，它们分别发生在不同的温度和时间阶段。而对于 DIFT，形变和相变的关系极为密切，相变发生于形变过程中，两者几乎同步进行。铁素体超细化的本质是应变作用下的 γ -Fe 向 α -Fe 的同素异晶转变过程，该过程在不同程度上受间隙原子 C，代位原子 Mn 及合金化元素的影响。杨平等人对 DIFT 在普通碳素钢中的产生作了深入的研究^[20]，考察了形变参数的影响及它们之间的内在联系。试验用普碳钢 Q235 连铸方坯(截面 120 mm× 120 mm)，成分(质量分数)为 0.16%C，0.20%Si，0.61%Mn，0.023%S，0.019%P，0.019%O 和 0.0045%N。通过锻造及正火使原始组织尽可能均匀。用热膨胀仪 DT1000 测出该钢 900℃ 加热后不同冷速下的相变点 Ar 及不同温度下的铁素体等温转变完成时间。如表 1-4、表 1-5 所示。细化主要靠在 Ar_3 温度附近的大应变，并快冷以防止晶粒长大

来实现。终轧时采用尽可能高的应变速率和尽可能短的道次间隔。用 Gleeble1500 热模拟机进行单向热压缩形变实验。样品直径 $8\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ 或直径 $6\text{ mm} \times 12\text{ mm}$ 。所有样品形变后立即淬火以固定高温组织。虽然淬火时可能出现珠光体, 铁素体的分解或铁素体的长大, 从而影响定量结果。但大量组织观察表明, 这种影响主要在铁素体转变初期存在, 铁素体的形态呈魏氏针状特征, 因而在组织上是可以区分的, 即转变初期所确定的铁素体转变量可能稍偏高, 但是不影响总的变化趋势测定。因此转变后期的影响是可忽略的。

表 1-4 不同冷速下连续冷却的平均相变点

奥氏体 化温度 $T_A, ^\circ\text{C}$	冷却速 度, $^\circ\text{C/s}$	$A_{r3}, ^\circ\text{C}$	$A_{r1}, ^\circ\text{C}$
900	1	800	644
	5	780	635
	15	760	612
	30	752	575
	50	722	543

表 1-5 不同温度下铁素体转变 95%所需的时间

奥氏体化温 度 $T_A, ^\circ\text{C}$	冷却速 度, $^\circ\text{C/s}$	$T,$ $^\circ\text{C}$	95% 铁素体相变所需时 间, t_f, s
900	100	800	600
	100	770	97
	100	740	44
	100	710	26

试验发现, 要得到最终均匀的等轴细化铁素体, 要有一个最小应变量。在试验条件下, 这个值约为真应变等于 1。低于此应变量时, 转变未完毕, 未转变的奥氏体内没有足够的新形核地点, 只能在随后的冷却中被已形成的铁素体长大而消耗掉, 从而造成晶粒尺寸的不均匀。这个最小应变量, 尽管在试验的形变温度范围内变化不明显, 但随形变温度的提高而增大, 测出该值随温度的变化需要大量的工作; 显然这个值还受应变速率的影响。应变速率过低(1 s^{-1} 以下), 应变对转变的贡献降低, 过冷对转变的贡献加大, 虽然转变可在较小的应变下完成, 但铁素体长大明显晶粒尺寸不均匀。 1 s^{-1} 的应变速率是应变对转变起决定性因素的界限。应变速率过高时, 铁素体尺寸均匀, 但转变量会有降低, 因为形变能量未能有效输入。可见 DIFT 相变仍是扩散型相变。需要一定时间。特别是涉及到代

位原子(如 Mn)的扩散时。同时发现,在 Ar_3 温度下的 DIFT 相变强烈地削弱了原始奥氏体晶粒尺寸对转变后的铁素体晶粒尺寸的影响,即大应变下,粗晶奥氏体也可转变成细小的铁素体晶粒。这与 Hodgson 等主张形变前的奥氏体晶粒尺寸要控制的尽量粗大,从而可过冷到更低的温度(更大的过冷度)进行转变有所区别。在奥氏体晶粒尺寸比较粗大的情况下,要获得最终尺寸均匀的铁素体晶粒,必需有更高形变量的要求。一般奥氏体越细,铁素体转变完成所需应变越低。杨平等人认为原因在于应变总能以一定方式使奥氏体内部不均匀变形而成为有效的形核地;粗晶应变时本身的应变协调性差,形变带产生的频率高,从而提供大量的形核地点来完成应变强化相变。

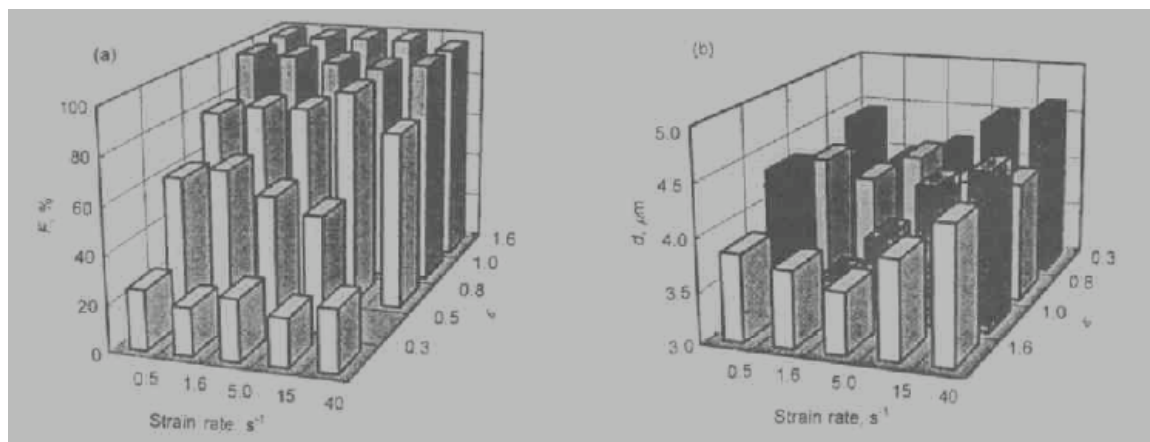


图 1-9 形变速率对铁素体体积分率和铁素体晶粒尺寸的影响 (770°C)

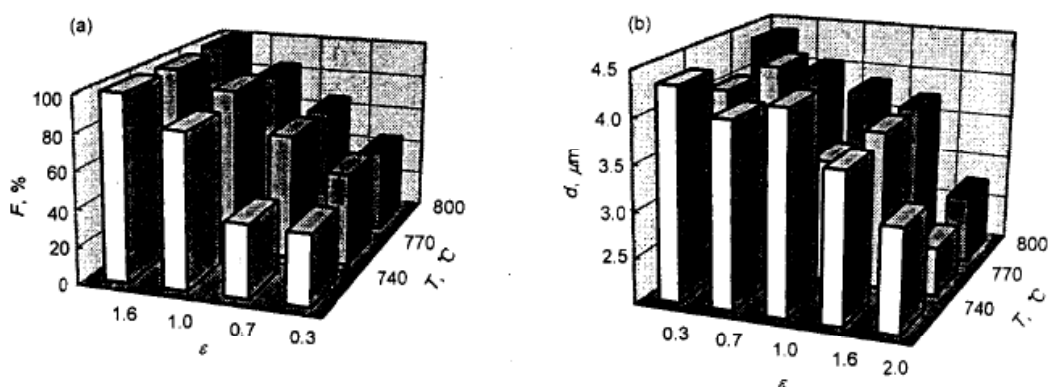


图 1-10 形变温度对铁素体体积分率和铁素体晶粒尺寸的影响

无应变时,奥氏体晶界几乎是唯一的形核地点,并且铁素体在奥氏体晶界的形核是有选择性的,即奥氏体晶界还未被铁素体完全占满时,已形成的铁素体便开始长大。奥氏体晶界作为形核地点被占满后,铁素体只能生长,所以铁素体尺寸较大。在传统的控轧控冷工艺下,奥氏体非再结晶区的应变产生大量形变带作

为随后冷却时铁素体的形核地点.这种形变与相变的不同时性带来两方面的差异,一是铁素体因未受到形变而能较充分生长(尽管会受到其它形变带上形成的铁素体的阻碍);二是铁素体不可能通过本身的动态再结晶而进一步细化。所以,铁素体仍未最大限度地细化应变强化相变过程中形变是不均匀的,铁素体总在高应变区,即过冷度大的地点形成。这种新的形核地点会反复高速出现,且往往处在相界附近奥氏体一侧,因为相界附近是应变不协调的地方。由于铁素体比奥氏体软,铁素体一旦形成便处在应变的作用下而有动态再结晶进一步细化的趋势,至少铁素体的长大倾向要小的多。无应变时,单纯靠加速冷却提高铁素体形核率的过程中,铁素体的形态会由等轴状或仿晶界形向魏氏针状组织过渡,同时,珠光体量会加大.应变消除了这种差异,使铁素体在很高的过冷下仍以等轴状出现,而又难以在极短的时间内向奥氏体低(无)应变区生长。从应变强化相变的组织演变过程看,形核地点,转变量与应变量是直接对应的。应变量、应变率和形变温度对铁素体体积分率和铁素体晶粒尺寸的影响见图 1-9、图 1-10。

在 DIFT 的热变形过程中,在储存能作用下,奥氏体相变为铁素体。DIFT 与 4 个相关的动态过程有关。就是,位错密度的变化,溶质原子的扩散,边界偏析和相转变。实际上,DIFT 过程是远离平衡状态的。Tong 等人利用 Monte—Carlo 方法研究了碳钢中 DIFT 的行为。这是模拟在 Fe—C 系中的二维情况,研究在不同应变率下的动态相变对微观组织演化的影响。试验过程是将微观组织编成二维 $L \times L$ 格点, $L=80$ 。MC 胞是六角形的,采用间隔边界。为描述 MC 胞的状态并加以控制,需要 4 个参数,分别是晶粒取向,碳含量,储存能,拟合的指数参数。位向参数和一般的晶粒 MC 长大模拟是相同的,规定一旦相变在一个 MC 胞中发生,则该 MC 胞的 4 个参数全部按照一定的规律变化,这就产生了一个长大的可能性。在每一次单步 MC 模拟中,随机选择一个单胞,于是它旁边的最近邻单胞也就被选择了。然后,在这些单胞中对碳含量按照随机方式进行重新分布,该重新分布同时遵循溶质不变规则。这样,就通过连续的浓度变化,模拟了这 4 个参数的变化。通过模拟发现,当形变诱导铁素体开始形成时,体系的应变储存能是大约 21.1J/mol,这个数值就是 DIFT 发生的临界应变储存能。同时发现,相变最可能在边界发生,因为边界上由于应力集中,有更高的应变储存能^[21]。

Jong-Kyo CHOI 等人研究了低碳钢中 strain-induced dynamic transformation (SIDT)过程获得超细铁素体晶粒的原因,认为部分是由于形变产生的早期铁素体的快速、同时形核的碰撞,一部分是由于铁素体晶粒的随机晶向分布。在试验中发现,随着应变的增加, SIDT 的分率也增加。然而,存在一个不再发生 SIDT 的临界应变;奥氏体晶粒的预先细化对达到减少临界应变的目标是最有效的。同时考察了形变温度和应变率对 SIDT 的影响。这些因素对 SIFT 和 DRX (dynamic

recrystallization, 动态重结晶) 的发生的临界应变的影响试验结果如图 1-11 所示。从图中可见, 一般随着温度的下降, 临界应变会减小, 而在同样的温度下, 较大的应变速率也会减小临界应变^[22]。

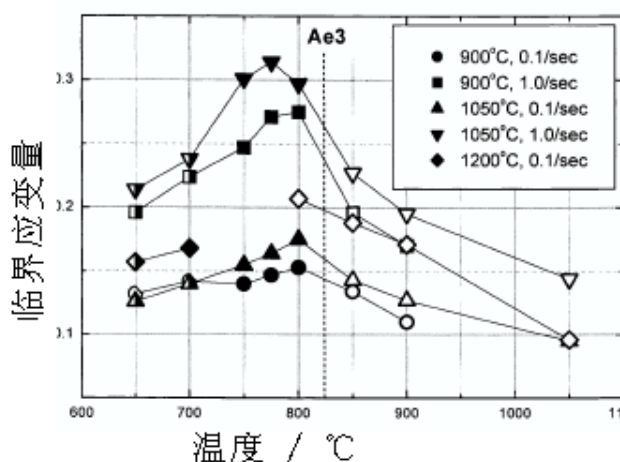


图 1-11 应变温度随再热温度和应变率变化下的 SIDT 和 DRX 临界应变(线框: DRX, 实体框: SIDT, 半线框: 静态相变开始后的 SIDT)

Pandi 和 Yue 等人^[23]对在热机械过程下, 奥氏体到铁素体相变开始发生时的 Ar_3 温度作了试验研究。他们发展了基于连续冷却压缩 (continuous cooling compression, CCC) 和连续冷却扭转 (continuous cooling torsion, CCT) 的确定 Ar_3 温度的两种新方法。前者用于较低的应变, 后者既可以用于低的应变过程, 也可以用于高的应变过程。CCT 方法用砧座的旋转代替了 CCC 方法中砧座的压缩, 而大大减小变形对测量的试样应变的干扰。试验过程中, 真应力随着试样温度的降低和应变的增加而平稳的增加, 在 Ar_3 温度, 由于发生了奥氏体到铁素体的相变, 而同温度下的铁素体比奥氏体软, 因此在真应力—真应变曲线上出现一个拐点, 于是这个拐点所对应的温度就是 Ar_3 温度。该研究试验了形变条件下, 单相奥氏体以及奥氏体和铁素体双相区在 $\gamma - \alpha$ 相变过程中 Ar_3 温度的变化。发现, 单相区的形变增加了奥氏体到铁素体相变的驱动力, 提高了 Ar_3 温度; 导致了相变后较细小的多边形铁素体晶粒。两相区的应变则引起了较软的铁素体区域的应变集中, 而且随后发生了铁素体相的重结晶, 这个重结晶又产生了细小的铁素体晶粒 ($<3 \mu m$)。对一种低碳钢 (质量分数, C: 0.078%, Mn: 1.39%, Si: 0.35%, P: 0.010%, S: 0.009%) 的 CCT 试验所得的 Ar_3 温度与真应变的关系如图 1-12 所示。

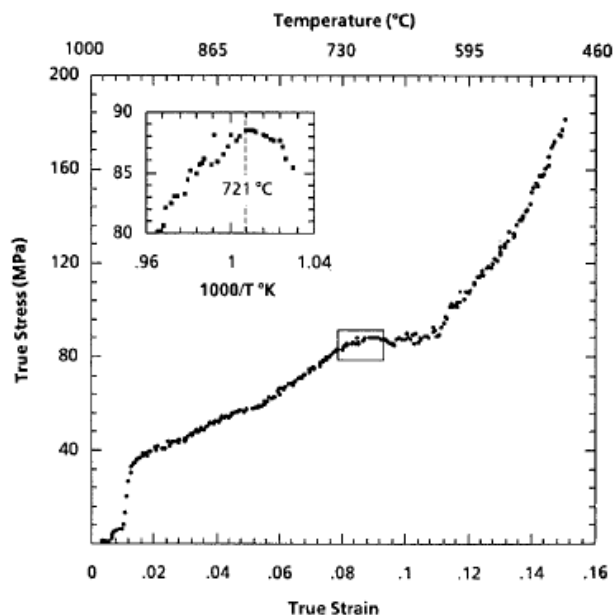


图 1-12 CCT 试验中真应变和真应力间的关系（应变速率为 $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ ，冷却速度为 1°C/s ，试样重热到 1100°C ，保温 15min，在 $1100^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ 间冷却）

1.3 低合金耐候钢

铁路机车车辆、集装箱、建筑塔架等构件长期暴露在大气中，大气腐蚀是造成这些构件损坏的主要原因之一。开发耐大气腐蚀性能优良的钢种，对于延长构件的使用寿命、减少维修、节约合金资源等均具有重要意义。腐蚀是金属于其环境中由于化学作用而遭受破坏的现象。腐蚀可以分为均匀腐蚀和局部腐蚀。均匀腐蚀的腐蚀速度用 mm/年 表示。一般工程用材料，如果在某种环境下的腐蚀速度大于 1mm/年 ，则不能适用于该环境。暴露在大气下的钢，表面会生成锈层。致密的锈层可能保护钢铁材料，使腐蚀速度逐渐减小。大气的温度、湿度、含盐量、二氧化硫含量和漂浮性杂质的含量，都会影响钢材的腐蚀情况。随着经济的发展，人类活动的增加，大气污染加剧。其中的二氧化硫含量和漂浮性杂质的含量上升，加重了与大气接触的钢铁材料的腐蚀。为此，早在上世纪初，就开展了对耐候性钢（耐大气腐蚀性能优于普通钢的钢种）的研究。验证了 Cu 和 P 作为低合金钢添加元素对耐蚀的有效作用。美国 U.S.S 公司并研制成功了含有 Cu、Ni、Cr、P 添加元素的低合金耐候钢 Corten 钢。Cu 和 P 元素能够提高钢材耐蚀性的机理是，含 Cu、P 钢的锈层结构和普通钢形成的锈层不同，钢的基体和 FeOOH 外层之间形成了大约 $50 \sim 150 \mu\text{m}$ 厚的非晶态尖晶石氧化铁，其中还有 Cu、P 的浓缩，因此耐蚀钢的锈层是致密的，很少有缺陷，因而能够抑制腐蚀性

物质的侵入，起着保护作用，使钢材的腐蚀量在短期内达到饱和，随后的腐蚀量增加缓慢^[24]。图 1-13 是引自文献^[25]对 Q235 钢和 09CuPTiRE 钢浸渍干湿循环腐蚀 60 小时后的锈层断面形貌照片，可以清楚的看到，09CuPTiRE 钢锈层出现明显的分层现象，内锈层紧贴钢基体，且均匀致密；而 Q235 钢锈层疏松，有大量裂纹和空洞。

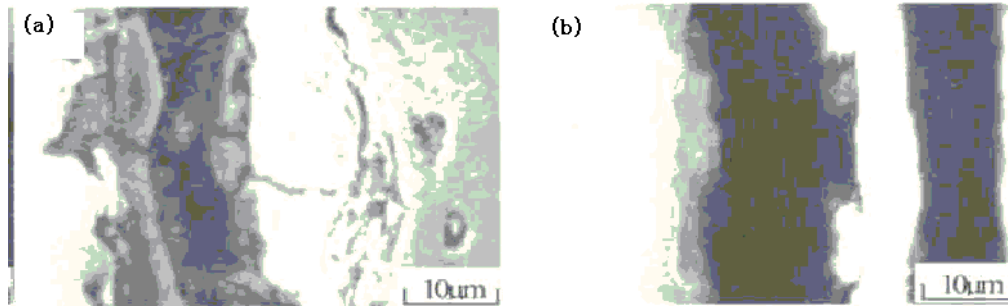


图 1-13 (a) Q235 钢 (b) 09CuPTiRE 钢浸渍干湿循环腐蚀 60 小时后的锈层断面形貌照片

对合金元素在低合金钢中对大气腐蚀影响的研究表明：钢中含 Cu 在 0.1% 以上时，能改善耐蚀性。P、Cr 也是有效的耐蚀元素，但是 P 对钢的焊接性能有不利影响，所以 P 含量不能过高。Ni、Mo、V、Nb、Ti 元素对耐蚀有一定的贡献。而 C、S 是钢中对耐蚀有不利影响的有害元素。

按照其合金元素的添加量，耐候钢主要分为 Cu—P 系和 Cr—Cu 系。

我国从六十年代开始开发研究耐大气腐蚀钢板，并已成功地应用于铁路车辆的生产制造，生产的主要耐候钢品种为抗拉强度分别为 390MPa 级的 Cu、P 系和 480MPa 级的 Cu、P、Cr、Ni 系耐候钢。主要应用于铁路运输车辆和集装箱制造，年产量约 150 余万吨。是广泛应用的结构用钢。我国“六五”期间开始开发研制铁路运输车辆用耐候钢板 09CuP。其后，在此基础上进行 Ti 微合金化并进行 RE 处理，成功地开发研制了 09CuPTiRE 专用耐大气腐蚀钢板。经 6 年冶金工业大气下挂片暴露试验结果表明，其相对耐蚀率为对比 A3 钢的 233%，与对比的 CORTEN-A 256 相近。说明其耐候性基本达到 Cu、P、Cr、Ni 系的 CORTEN-A 水平。王振尧等人通过大气暴露试验，并对腐蚀产物进行 XRD 分析，研究碳钢和低合金钢在污染环境中的大气腐蚀行为。在 4 年的大气腐蚀暴露挂片试验之后，证实 09CuPTiRE 耐候钢有相当好的耐候性能。试验用钢是 A3 钢（Q235），X60，09CuPTiRE 和 10CrNiCuP 钢。结果表明，若以 A3 钢相对耐蚀性为 100%，则三种低合金钢的相对耐蚀性为(4 年的结果)：10CrNiCuP 钢为 210，09CuPTiRE 钢为 171，X60 钢为 131，耐蚀性能都比碳钢好。这表明在污染大气条件下，耐候钢确有相当好的耐候性。这 4 种试验钢的腐蚀深度与时间的关系如

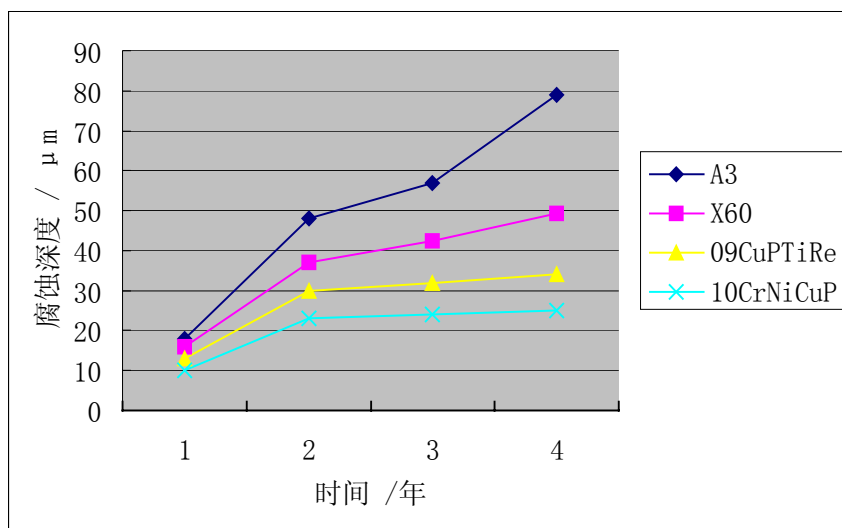
图 1-14 所示^[26]。

图 1-14 试样腐蚀深度和大气暴露时间的关系

09CuPTiRE 钢具有良好的耐候性和力学性能,这是和它的化学成分密切相关的。表 1-6 是一般 09CuPTiRE 钢的化学成分。各元素的作用以及含量范围如下。

1.2.1.1 碳含量: 碳是钢中的主要强化元素。随着碳含量的增加,钢的强度升高,但是韧性和塑性下降。由于 09CuPTiRE 钢中含 P 量高,焊接时,含碳量 $\geq 0.08\%$ 时,就会形成包晶反应,使 P、S 元素偏析到奥氏体晶界。这既降低了焊接接头的力学性能,同时也影响了焊接件的耐候性能。为此,在保证获得必要强度的前提下,碳含量不能过高,一般在 0.12%以下。

钛含量: 钛元素的加入是为细化钢的晶粒,改善韧性。含量在 0.03%以下。

铜含量: 铜在钢中起着耐蚀元素的作用。其含量对钢的耐候性如图 1-15 所示。可见当铜含量为 0.3%时,钢的耐候性能已经趋于稳定。再增加铜元素的添加量,对钢的耐蚀性能增加缓慢。因此,该钢的含铜量范围在 0.3-0.5%之间。

磷含量: 提高磷含量对改善钢的耐候性很有效。但是,磷对钢材的焊接性能有不利影响,增加焊接结构的脆断可能。而 09CuPTiRE 钢主要是作为结构用钢,焊接性能直接影响该钢的使用。为此,该钢的磷含量控制在 0.07-0.12%之间。

稀土(RE)含量: 稀土元素在钢中起到净化作用和合金化作用。稀土在该钢中能够细化晶粒,并且改善钢液的流动性,可以得到比较均匀的组织,从而提高了耐候性。林勤等对稀土在 09CuPTiRE 钢中的作用的研究表明,耐候钢中合适的稀土含量显著提高其抗大气腐蚀性能^[27], 进行挂片试验,发现腐蚀样品 随着腐蚀时间的增加,由于形成锈层,使平均腐蚀速率下降。并且随着稀土含量的增加,腐蚀速率明显降低,含少量稀土的样品腐蚀速率和未加稀土的样品腐蚀情况

接近，而稀土含量高的样品比含少量稀土的样品腐蚀速率降低低 56%（6 年）。显然，稀土能显著提高耐候钢的耐大气腐蚀性能。试验并发现在稀土含量/硫含量为 1—1.5 时，耐候钢的机械性能最佳；而为获得更好的耐候性能，可以有更高的稀土含量/硫含量比值。稀土能促进硅、铜、磷在内锈层的富集和 $\text{FeO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的生成， SiO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等均有缓蚀作用，有助于形成致密、连续、厚而粘附性好的含硅铜稀土的复合铁锈层，从而提高其耐大气腐蚀性能。稀土元素的含量一般小于 0.15%

表 1-6 09CuPTiRE 钢的平均化学成分（质量含量 %）

C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	RE
0.2	0.1	0.45	0.08	0.01	0.31	0.02	0.026

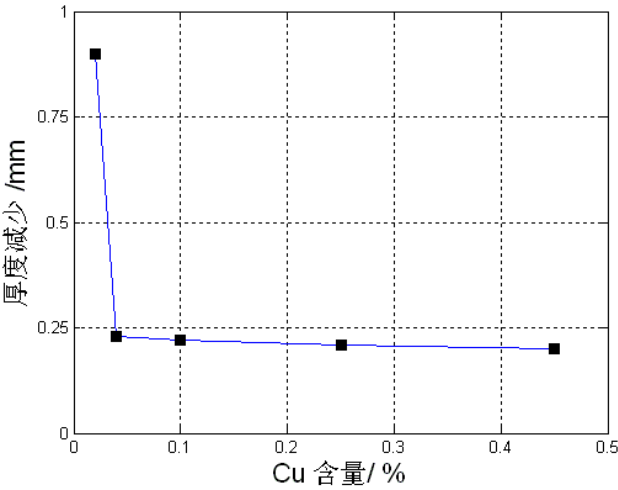


图 1-15 钢中含铜量对大气腐蚀的影响

1.4 09CuPTiRE 钢提高力学性能的必要性

综上所述，09CuPTiRE 钢是具有耐候性能的低合金钢。09CuPTiRE 钢大生产板料的平均力学性能如表 1-7 所示：

表 1-7 09CuPTiRE 钢的平均力学性能

σ_s (Mpa)	σ_b (Mpa)	δ_5 %
349	468	34

可见，其强度值相对于其他的低合金钢，是比较低的。随着国民经济高速发展，对结构用钢的强度要求也越来越高。09CuPTiRE 钢在我国大量应用于铁路车辆的建造，铁路列车行车速度的高速化趋势，要求列车轻型化，结构材料要有高的安全性。因此，材料的高纯度、高质量是一个关键的问题。提高材料的强度，在现有成分体系的基础上研究新一代超细晶高强度耐候钢，提高其力学性能，而仍然保持其优良的耐候性就成为亟待解决的问题。因为耐候钢组织细化后，会造成晶界的面积增大以及合金元素和夹杂物的重新分布等，必然也会影响其耐蚀性。关于晶粒细化后对 09CuPTiRE 钢耐候性的影响，陈小平等人对细晶 09CuPTiRE 钢和普通 09CuPTiRE 钢做了对比腐蚀试验。试验材料为 Cu P Ti RE 系耐候钢，细晶粒尺寸为 $6\mu\text{m}$ ，粗晶尺寸为 $10\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 。研究表明，在腐蚀初始阶段，稳定锈层还没有形成的时候，不同晶粒尺寸的试样间腐蚀速率存在一定的差异；细晶比粗晶腐蚀速率要快；在腐蚀初期和腐蚀后期，晶粒尺寸对耐候钢抗大气腐蚀性能的影响各不相同。在腐蚀初期还没有形成致密内锈层前，细晶粒比大晶粒的腐蚀更快，形膜也快；在腐蚀后期形成致密的内锈层后，细晶粒和大晶粒的腐蚀速率基本一致。耐候钢经过长时间的腐蚀形成致密的内锈层后，细晶与粗晶腐蚀速率趋于一致。基体晶粒尺寸不同没有影响到耐候钢内锈层的结构和组成，不同晶粒尺寸耐候钢形成的内锈层结构组成是相同的，主要都是由 $\alpha\text{-FeOOH}$ 组成。总的来说，细化晶粒尺寸提高了耐候钢强度，仅仅影响形成耐蚀膜的快慢，并没有降低耐候钢的耐蚀性能，不同晶粒尺寸耐候钢形成的锈层具有相似的保护性能^[28]。图 1-16 是不同晶粒尺寸 09CuPTiRE 耐候钢的腐蚀速率曲线，可见经过长时间的腐蚀以后，不同晶粒尺寸试样的腐蚀速率趋于一致，此时基体晶粒尺寸大小对腐蚀的影响已变得很小。

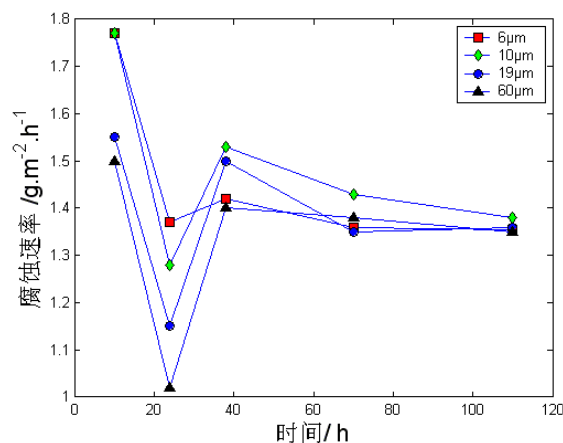


图 1-16 不同晶粒尺寸 09CuPTiRE 耐候钢的腐蚀速率曲线

1.5 形变诱导相变 (DIFT) 强化是提高 09CuPTiRE 钢力学性能的可行途径

细化钢铁晶粒尺寸可以提高钢铁材料力学性能同时又不降低其韧性。热机械过程则是达到这个目的的有效方法。钢材在热轧过程中要经历加工硬化、回复、再结晶、相变等物理冶金过程,它们都会对晶粒尺寸产生影响。近年的研究工作很重视在变形过程中材料组织和性能的变化,先后提出了应变诱导铁素体相变(STET. Strain Induced Ferrite Transformation)^[3], 应变强化铁素体相变(SEFT. Strain Enhanced Ferrite Transformation,), 形变强化铁素体相变(DEFT. Deformation Enhanced Ferrite Transformation), 形变诱导铁素体相变 DIFT (Deformation Induced Ferrite Transformation.)^[19], 应变诱导动态相变 DIDT (Strain Induced Dynamic Transformation) 等理论来解释轧制变形中的晶粒细化现象。Du 等通过测定试件横断面上冷却速度与组织观察相结合的方法、确定了形变诱导相变的上限温度。为辨认形变诱导铁素体的形貌和数量提供了一种可行的方法。形变诱导相变(DIFT)是产生超细晶粒的主要方法^[29]。影响 DIFT 关键因素是变形量和变形温度,可以在钢材的轧制过程中予以控制。因此可以利用现有的工业轧机,通过 DIFT 获得超细晶粒,实现工业化生产。

1.6 在 09CuPTiRE 钢中添加 Nb 元素结合 DIFT 工艺细化 09CuPTiRE 钢

Nb 一般作为高强度钢的微合金化元素而加入到钢中,通过晶粒细化和沉淀强化影响钢的组织与性能。Nb 元素对晶粒细化的促进,是通过作为溶质原子阻止形变过程中的动态和静态再结晶以及沉淀为第二相质点而促进了。对动态再结晶的阻止作用略小于对静态再结晶的阻止作用,但变化规律趋势是一样的。溶质元素阻止再结晶的作用的大小顺序为: Nb、Ti、Mo、V、Mn, 其中 Nb 具有最大的阻止作用。元素如 Ni、Cr、Mn 等对再结晶的阻止作用很小,而与铁的原子尺寸和电负性相差较大的溶质元素将具有较大的阻止再结晶作用,如果这种溶质元素在铁基体中的扩散速度又很慢,则其阻止再结晶的作用将非常显著, Nb 就是这样的溶质元素。钉扎在晶界上的第二相质点将显著地限制晶界的运动,且其阻止作用随第二相质点体积分数的增大和第二相质点尺寸的减小而增大,因此,只要有足够体积分数的足够细小的第二相质点,就可以有效地钉扎晶界和亚晶界使之不能有效地发生迁移运动。此外,在位错线上沉淀析出的第二相质点可通过核位错容纳一部分点阵错配而减小界面能和应变能,当该位错试图运动而离开第二相质点时,必须相应地提供这一部分减小了的界面能和应变能,因而只能在很大

的驱动力作用下才有可能运动，这相当于第二相质点对位错的运动有一个阻力，从而阻止位错的运动。因此而阻止了晶粒的长大，并细化了晶粒。Nb 对抑制奥氏体再结晶的有很好的作用，这样在 DIFT 过程中有可能减小在一定的温度下产生 DIFT 铁素体相变的临界应变。为防止 Nb 与碳、氮元素化合形成 Nb(C, N)，应尽可能采用低的碳、氮含量。09CuPTiRE 钢含有较高含量的 P、Cu 等元素，这些元素对 DIFT 超细铁素体的形成有不利的影 响。因此，对一般低碳钢和微合金钢，可以发生 DIFT 相变的温度条件和变形条件，一般不能使得 09CuPTiRE 钢发生同样的 DIFT 相变。但是对 09CuPTiRE 钢进行进行 Nb 微合金化后，在微合金化提高强度的同时，可能由于减小在一定的温度下产生 DIFT 铁素体相变的临界应变，而使得在较宽的温度范围内可产生 DIFT 相变，即在不很苛刻的条件下就可以满足该钢发生 DIFT 相变的条件，从而获得获得铁素体超细组织。本研究即是为了探讨和验证在 09CuPTiRE 钢中添加 Nb 元素后，09CuPTiRE 钢运用 DIFT 工艺发生相变而产生晶粒细化的可能性，进行试验和理论上的探讨。前述的研究表明，DIFT 形变诱导相变的发生与变形温度、变形量、变形速度、冷却条件等有密切的关系。为了充分利用形变诱导相变的晶粒细化作用，本研究在尽量保证热轧工艺过程能使形变诱导相变发生的范围内进行的条件下，探查 09CuPTiRE 钢的 DIFT 相变细化晶粒的能力以及在添加 Nb 元素后，09CuPTiRE 钢对 DIFT 相变反应的变化。本研究的特点是，将变形温度、变形量、变形速度和冷却条件结合起来，研究它们对耐候钢 09CuPTiRE 的晶粒细化的综合影响。

第 2 章 试验方法和试验结果

细晶强化是可以提高钢材强度而又不恶化韧性的一种有效强化方式。国内外研究者对钢铁材料晶粒的超细化,进行了广泛的研究^[30]。Yada 等发现,在 1073K 下的多道次轧制变形后,普通 C—Mn 钢的铁素体晶粒尺寸可以细化到 $1-3\mu\text{m}$,而提出了形变诱导相变(Deformation Induced Transformation)的概念。形变诱导相变可以导致铁素体晶粒的细化,是细化晶粒的主要手段之一。研究表明,形变诱导相变的发生与变形温度、变形量、变形速度、冷却条件等有密切的关系。综上所述,为了探讨和验证在 09CuPTiRE 钢中添加 Nb 元素结合 DIFT 工艺细化 09CuPTiRE 钢的可能性,进行了两个阶段的 09CuPTiRE 钢轧制试验。为了充分利用形变诱导相变的晶粒细化作用,应当尽量保证热轧工艺过程在形变诱导相变发生的范围内进行。

2.1 第一阶段钢控轧试验及结果

第一阶段试验主要利用大生产的坯料,在实验室通过新工艺控轧,研究在低温、大变形、力图产生形变诱导相变铁素体的新工艺条件下钢的组织演变规律和实验室钢的力学行为特点。考察和研究 09CuPTiRE 钢在低于临界温度下的大变形轧制中的 DIFT 相变性能,验证其在 DIFT 条件下的晶粒超细化能力。试验选用常规生产条件下的 09CuPTiRE 钢坯料,在实验室中进行控轧,然后水淬到室温或者以稳定的冷却速度($20^{\circ}\text{C}/\text{s}$)冷却到室温,然后测量试样的拉伸强度、屈服强度和延伸率。Hodgson 等的实验已经证实,要在轧制中发生 DIFT,单道次变形量至少要为 30%^[31]。试验用钢的化学成分如表 2-1 所示,实验室轧钢选择的控轧工艺如表 4 所示。本试验中,按照这个变形要求,设计了每次轧制时的压下量。由表 2-2 给出的单道次压下量,可以计算^[32]得到每次的平均变形量为: $\bar{\varepsilon}_1 = 0.48$; $\bar{\varepsilon}_2 = 0.48$; $\bar{\varepsilon}_3 = 0.46$; $\bar{\varepsilon}_4 = 0.46$;。都满足轧制发生 DIFT 的单道次变形量要求。

表 2-1 第一阶段实验用 09CuPTiRE 钢的化学成分

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	RE	Cu
0.077	0.38	0.46	0.095	0.035	0.031	0.016	0.016	0.44