● 今日铸造 Today Foundry ●

DOI:10.16410/j.issn1000-8365.2021.08.019

合金钢中钛铌钒碳氮化物的析出及稀土的影响

张阳阳[1],彭 军[1,2],张 芳[1,2],常洪涛[1,2],王永斌[1,2],刘丽霞[1,2]

(1. 内蒙古科技大学 材料与冶金学院,内蒙古 包头 014010;2. 内蒙古先进陶瓷与器件重点实验室,内蒙古 包头 014010)

摘 要:随着工业生产发展的需要,对合金钢的性能有了更高的要求。钢中添加一定量的 Nb、V、Ti 等微合金元素可以改善钢的性能。Nb、V、Ti 合金钢中较低含量的 N、C 较容易析出弥散细小的第二相碳氮化物粒子可以有效的细化晶粒、产生沉淀强化;高氮情况下,钢中析出的不规则大尺寸氮化物恶化钢的性能。适量氮析出的 VN 促进了晶内针状铁素体形核,可以提高低温韧性。晶界析出的 VC、NbC 可以阻碍晶粒长大,但是钢中过高的 Nb、C 含量会导致沿晶界析出几十微米的长条状碳化物,降低晶界相关的性能。固溶的稀土原子偏聚在晶界,减少了合金元素在晶界偏聚析出;稀土元素将原本可以作为碳化物形核核心的镁铝尖晶石改质为不可作为形核核心的稀土化合物,有效降低了大尺寸碳化物的数量;稀土抑制了铌碳化物在高温下析出,低温下有助于析出小尺寸碳化物;稀土球化了不规则碳化物的形状,减少了尖角部位的应力集中,有效提升了合金钢中第二相碳化物对钢性能的有利影响。

关键词:合金钢;第二相;析出;稀土

中图分类号:TG142 **文献标志码**:A **文章编号**:1000-8365(2021)08-0727-06

Precipitation of Carbonitride containing Ti, Ni, V and Effect of Rare Earths in Alloy Steel

ZHANG Yangyang[1], PENG Jun[1,2], ZHANG Fang[1,2], CHANG Hongtao[1,2], WANG Yongbin[1,2], LIU Lixia[1,2]

(1. School of Materials and Metallurgy, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China; 2. Inner Mongolia Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials and Devices, Baotou 014010, China)

Abstract: With the development of industrial production, the properties of alloy steels have higher requirements. The properties of steel can be improved by adding a certain amount of Nb, V, Ti and other microalloying elements. The lower contents of N and C in Nb, V and Ti alloy steels are easy to precipitate fine second-phase carbonitrides, which can effectively refine the grain size and produce precipitation strengthening. Under the condition of high nitrogen, irregular large size nitride precipitates from steel deteriorate the properties of steel. VN precipitated by proper amount of nitrogen can promote the nucleation of intracrystalline acicular ferrite and improve the toughness at low temperature. The VC and NbC precipitated from grain boundary can inhibit the grain growth, but the high content of Nb and C in steel will lead to the precipitation of tens of microns of long strip carbides along grain boundary and reduce the grain boundary-related properties. Rare earth atoms in solid solution are segregated at grain boundaries, which reduces the segregated precipitation of alloying elements at grain boundaries. The rare earth elements transform the magnesia-alumina spinel, which can be used as the core of carbide nucleation, into the rare earth compound, which can not be used as the core of carbide nucleation, effectively reducing the number of large size carbides. Rare earth inhibits the precipitation of niobium carbide at high temperature, but helps the precipitation of small size carbide at low temperature. The rare earth spheroidizes the irregular shape of carbide, reduces the stress concentration at the sharp corners, and effectively enhances the beneficial effect of the second phase carbide in the alloy steel on the steel properties.

Key words: alloy steel; the second phase; precipitation; rare earth

1 合金钢中碳氮化物析出及影响

1.1 Ti 合金钢碳氮化物析出影响

合金钢是在普通碳钢中添加适量的合金元素,通过合金元素与碳氮元素的交互作用产生性能提升的特殊钢[1]。合金钢在抗拉强度、屈服强度、塑性、韧性和焊接性方面优于普通碳钢。因此,合金钢被广泛应用于造船、汽车、桥梁和工程机械等领域[2]。合金钢的形成机理是合金元素与钢中的碳、氮元素结合析出细小的第二相。第二相在晶界析出可以"钉扎"晶界,防止晶粒长大;另一方面,析出的碳、氮化物第二相可以抑制奥氏体再结晶,从而获得细小的奥氏体[3-4]。析出的第二相粒子析出可以阻碍位错运动,产生沉淀强化提升合金钢的屈服强度等力学性能[5-6]。

N 元素作为合金钢中常见的元素,很容易和合

收稿日期:2021-03-25

基金项目:稀土铈对钛微合金钢中钛化物析出行为影响研究(51874186);钢铁冶金新技术国家重点实验室基金(KF19-01)

作者简介:张阳阳(1996—),陕西宝鸡人,硕士生. 研究方向:稀土对钛微合金钢中碳化物的影响. 电话:18220420322, Email:1933451456@qq.com

通讯作者:刘丽霞(1976—),女,内蒙古包头人,副教授. 研究方向:钢中第二相析出控制.

金元素结合析出氮化物第二相，在理想配比的情况下可以析出有利的氮化物第二相，有效钉扎晶界[7-8]。在 Li 的研究中[9]，取[N] = 50×10^{-4}% 计算 TiN 的析出行为，TiN 在 1 511 ℃时开始析出，高温下析出的 TiN 阻碍了奥氏体晶粒的长大，促进了奥氏体晶粒的细化，提升了钢的强度，韧性。

在成国光的研究中，凝固初期析出大量的 TiN 可以作为铁素体的非均质形核核心，细化了铁素体晶粒[10]。较低的 Ti、N 含量有助于析出细小弥散的 TiN，提升细晶强化和沉淀强化的效果；但高含量的 Ti、N 元素会导致大尺寸 TiN 析出，不仅不会起到钉扎晶界，防止晶粒长大的作用，还会危害钢的性能。在李永良的研究中，凝固过程中，枝晶间存在严重的 Ti 偏析，高于平均浓度的 5 倍，不断析出，形成枝晶状 TiN，长度可达 5 ~ 6 μm。同时也发现了 TiN 尺寸与形状的关系，小于 6 nm 时，形状以球形为主，随着尺寸增大，逐渐变为方形。

TiN 的弹性模量在 600 GPa 左右，远远高于基体钢(200 GPa 左右)的弹性模量，大量存在会降低钢的韧性。钢液中的氮大量存在时，会降低钢的塑性，延展性，冷加工性能[11]；当钢中的以游离态存在的氮含量偏高时，钢的冷却较快时，在奥氏体中来不及析出，在铁素体中会过饱和，长时间放置，使钢的脆性增加[12]；过高的氮含量会在凝固过程中产生偏析，由凝固边缘逐渐析出到中心部分，浓度逐渐增大，增加了中心偏析和孔隙出现的可能，降低钢材使用年限[13]。钢中的 N，Ti 元素会结合生成脆性夹杂物，严重影响钢的疲劳寿命[14]。

液相中析出的氮化钛大多尺寸较大，具有坚锐和坚硬的棱角，会引起尖角部位应力集中，容易产生裂纹。有研究表明，6 μm 的 TiN 夹杂对疲劳性能的危害和 25 μm 氧化物夹杂的危害是接近的[15-16]。

在雷家柳的研究中[17]，钢中存在的 TiN 会造成帘线钢后续加工过程中断丝，分层和疲劳性能恶化。析出物在应力作用下充当解理断裂源，降低钢的冲击韧性和疲劳寿命。此外，它对成形过程中钢的整体膨胀性能也有很大的影响。

相比较 Nb、V 等其他元素，Ti 的化学性质比较活泼，很容易优先和钢液中的 O、S、N 元素发生反应生成氧化物，氮化物，硫化物，会降低可以提升钢材性能的 TiC 生成；而且 TiC 对轧制过程的控冷工艺比较敏感，导致在实际应用中 Ti 的微合金钢性能稳定性明显不如铌微合金钢和钒微合金钢。

铌、钛、钒微合金元素形成的氮化物，碳化物粒子的晶格常数比较接近，很多情况下都会互溶，形成不利于钢性能的大尺寸复合夹杂物。在郁春锋对 X120 管线钢中第二相回溶的研究中[18]，加入 Nb、Ti 元素的实验钢中，出现了两类不同的碳氮化物，一类是尺寸大于 50 nm 的长方形颗粒，另一类是尺寸小于 10 nm 的球形颗粒，对其成分进行分析，其中球形小颗粒为富含 Nb 的碳氮化物；长方形大尺寸颗粒为富 Ti 的铌，钛碳氮化物。这两种形状和成分差异较大的颗粒形成原因也不同。Ti 元素和 N 元素在钢液中溶度积比较小，而且两者都在 1 450 ~ 1 200 ℃温度析出最快，TiN 粒子首先在钢液中析出，随后在缓慢的冷却中不断长大，钢液温度降到 1 200 ℃以下时，开始有较多数量的 Nb 元素析出，部分 Nb 原子溶入 TiN 晶格或者以 TiN 为形核核心长大，最终生成了大尺寸复合碳氮化物。适量 Ti 元素的加入会取代钢中长条状延展性较高的 MnS 夹杂，当钢中钛的质量分数超过氮含量的 3.4 倍时，$Ti_4C_2S_2$ 开始生成，钛的质量分数超过 3.4 倍氮含量和 3 倍硫含量时，钢中延展性较好，容易导致钢性能各向异性的 MnS 夹杂完全被改质为 $Ti_4C_2S_2$，改善了钢材性能的各向异性。当硫被完全消耗掉时，Ti 元素才开始与 C 元素结合生成 TiC。当钢中 Ti 和 N 的含量较高时，在高温下很容易聚集偏聚，析出大尺寸的 TiN 颗粒，这些尺寸较大带尖角的 TiN 不仅不会阻止晶粒的长大粗化，反而容易在尖角部位造成应力集中发生断裂，降低钢的疲劳性能和韧性。

在傅杰对微合金钢中的研究中[19]，降低钢中 Ti 和 N 的含量会降低 TiN 的析出温度，有助于析出小尺寸的 TiN。当 $w(\mathrm{Ti}) < 30\times10^{-6}$，$w(\mathrm{N}) < 50\times10^{-6}$时，TiN 的析出温度会降低到固相线以下，此时会析出尺寸细小的 TiN 夹杂，起到钉扎晶界，抑制晶粒长大的作用[20]。

在杨俊对超低氧车轮钢中 TiN 夹杂的研究中[21]，经历炉冷、空冷、水冷 3 组试样钢中，炉冷后纯 TiN 粒子最多，且尺寸最大，水冷后纯 TiN 粒子尺寸较小，并且数量较少。可以看出 TiN 粒子的析出数量会受冷却速率的影响，纯 TiN 粒子数量和尺寸随钢液冷却速率的加快而降低。冷却时间较长会使 Ti 元素和 N 元素在钢液凝固时有足够的时间富集，当 Ti 和 N 富集到溶度积超过它们当前温度的平衡溶度积时，开始析出 TiN，快速冷却大大减少了 Ti 和 N 元素的富集时间，降低了析出 TiN 的数量。

在杨跃标的研究中[22]，充分脱氧的钛微合金化钢液中只存在 3 种钛的化合物：TiN、$Ti_4C_2S_2$ 和 TiC，其中高温区析出的 TiN 和 $Ti_4C_2S_2$ 平均尺寸在 60 ~ 70 nm，对钢的屈服强度强化效果甚微。低温区析出的 TiC 粒子大部分在 10 nm 以下，呈均匀弥散分布于位错处，阻碍位错运动，对钢的屈服强度提升显著。

轧制过程中形变诱导析出细微的 TiC 或 Ti(C,N)，抑制奥氏体再结晶，有利于细化晶粒；轧后冷却，保温过程中相间析出 TiC，尺寸较小，起到沉淀强化的作用。由于 TiN 和 TiC 晶格常数比较接近，可以互溶，部分 TiC 也会在 TiN 粒子上附着生长，其存在形式为 $Ti(C_xN_{1-x})$。但 TiN 在奥氏体中的溶解度积远大于 TiC 的溶解度积（大两个数量级），因而在较高温度下 x 接近于 0，即形成富氮的 Ti(C,N)，在较低温度下 x 接近于 1，即形成富碳的 Ti(C,N)[23]。在轧制过程中，由于变形会导致产生大量的晶界、位错等缺陷，为析出相形核提供有利条件，这将会促使 TiC 粒子形变诱导析出。形变诱导析出的 TiC 可以抑制奥氏体再结晶，由于奥氏体中形成的析出相在 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变后会失去与铁素体的共格关系，并且析出粒子尺寸相对较大、数量较少，因此沉淀强化效果可以忽略。

TiC 在轧后空冷过程通常会发生两种形式的析出：一是在 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过程中发生相间析出；二是在铁素体中过饱和析出。而在 $\gamma\rightarrow\alpha$ 相变过程中或相变后在铁素体中过饱和弥散析出的 TiC 粒子一般呈球形，晶体结构属于 NaCl 型，点阵常数 0.432 9 nm，尺寸可控制在 10 nm 以下，具有显著的沉淀强化效果[24-25]。

1.2　V 合金钢碳氮化物析出影响

在钒微合金钢中的生产中，通常通过加入钒氮合金进行合金化，凝固过程中通过析出纳米级钒的碳氮化物也可以起到细晶强化，沉淀强化的作用。

钒微合金钢中加入 N 形成的 VN 促进了晶内铁素体形核能力，促使晶内针状铁素体形成大幅提高了低温韧性。在柴锋的研究中[26]，对比了不同氮含量对钒微合金钢组织的影响。在氮含量较低的情况下（0.003 1%），原始奥氏体晶粒较为粗大，晶界铁素体数量较少，晶内存在大量的大尺寸侧板条铁素体，冲击断口裂纹沿晶内侧板条铁素体直线传播；在氮含量为 0.012% 的情况下，奥氏体晶粒明显得到细化，沿晶界分布有大量铁素体，晶内分布大量针状铁素体，冲击裂纹传播时遇到晶内针状铁素体受到抑制；氮含量为 0.021% 时，奥氏体晶粒依然比较细小，但晶界铁素体数量增多，尺寸变大，冲击裂纹沿粗大的晶界铁素体传播，低温韧性变差。

增加适量的氮可以大幅提升 V 微合金钢中的沉淀强化效果。在孙邦明的研究中[27]，对比了 V 微合金钢（N 含量 0.004 6%）与 V-N 微合金钢（0.018%）中的析出情况，发现了氮含量改变了析出相的数量和尺寸，V-N 钢中析出相平均尺寸相比 V 钢由 107 nm 降为 73.7 nm，小于 10 nm 的析出相数量提升了 50%，析出颗粒的尺寸减小有助于提高钢的强度；氮促进了固溶的 V 以 V(C,N) 的形式析出，V 钢中固溶的 V 占总量的 56.3%，以 V(C,N) 形式析出的 V 占 35.5%。而 V-N 钢中固溶的 V 降低为 20%，以 V(C,N) 的形式析出提升至 70%。第二相析出的增多加强了沉淀强化的效果。当 V、N 比为 3.64 时，钢中的 V 能最大程度析出，当钒氮比偏离理想比例越大时，固溶的 V 就越多。所以适当增氮强化了钢的强度。在国富兴的研究中[28]，N 含量的增加降低了 V(C,N) 的尺寸，主要是因为氮含量降低，V(C,N) 在铁素体析出的驱动力减少，析出的孕育期延长，从而降低了析出尺寸；另一方面，氮含量减少降低了开始析出的温度，低温下更有利于析出小尺寸。适量氮含量的增加有助于细化晶粒，提高钢材抗裂纹的能力。在杜杰杰的研究中[29]，钒微合金钢中氮含量由 60×10^{-6} 增加到 175×10^{-6} 时，晶粒平均尺寸由 10.24 μm 降为 5.63 μm。高取向晶界可以有效地抑制裂纹的扩展，低取向晶界不能抑制裂纹的扩展。随着氮含量的增加，低取向晶界逐渐减少，向高取向晶界转移，降低了裂纹的扩展。

奥氏体晶界析出的 VC 可以有效的阻碍晶粒长大，VC 还可以作为凝固组织的形核核心从而细化凝固组织。在陈龙海的研究中[30]，采用二位错配度公式计算分析了 VC 与凝固组织形核的可能性，结果发现 VC 可以作为铁素体的异质形核核心。显著的形核效果减小了珠光体片层间距，使一定体积内铁素体与渗碳体相界面增加，提升了阻碍位错运动的能力，改善了钢的强度。

1.3　Nb 合金钢碳氮化物析出影响

铌是重要的合金化元素之一，可以用来提升钢的强度和韧性[31-34]；高铬冷作磨具钢加入铌后，在奥氏体析出 NbC，抑制了奥氏体晶粒的长大；304 钢添加铌和氮，氮化铌在晶界，位错等缺陷处析出细小的第二相粒子，提升了 304 钢的强度，耐疲劳性能。钢液中固相析出的纳米级的 Nb 的碳氮化物可以钉扎晶界，固溶的铌原子半径远大于铁原子，具有拖拽晶界移动的能力。在石可伟的研究中[35]，中碳铌微合金钢中固相析出的小尺寸 NbC 可以细化晶粒，有效改善钢材的性能；液相会析出微米级的 NbC，破坏了基体连续性，危害了钢的性能。通过延长高温时间，充分使 NbC 固溶，促进小尺寸的 NbC 析出，提高利用率。

当晶界处偏聚过多的 Nb、C 元素时，会沿晶界析出连续或者断续的条状，长度可达几十微米，降低了与晶界有关的性能。Nb 在固相的溶解度很低，在凝固过程中，会从固相向液相中析出，导致液相中

Nb 的含量不断增大，当 Nb、C 含量增大到析出所需的浓度时，析出大尺寸微米级的 NbC，分布于铸态组织二次枝晶间，无法起到明显的细晶强化和沉淀强化效果。

由于 TiC 在奥氏体的固溶度积大于 Nb(C,N)、(Ti,Nb)(C,N)、NbC。所以 TiC 在奥氏体析出数量远少于 Nb 的碳化物、碳氮化物。在李晓林的研究中[36]，加 Nb 微合金钢中组织明显细化，但析出物尺寸较大(20 ~ 40 nm)且数量较少；加 Ti 微合金钢中组织明显粗大，但钢中存在大量析出物且尺寸较小(小于 20 nm)；Nb、Ti 复合加入产生了最多的析出物，且尺寸在 10 nm 左右。所以含钛钢主要通过第二相析出强化提升钢的性能；含铌钢主要通过细晶强化提升性能；Nb、Ti 复合加入可以充分发挥两种微合金元素的优点，既能有效发挥细晶强化，又能有效发挥析出强化的作用。

2 稀土对合金钢中碳氮化物析出的影响

碳、氮化物的析出是合金钢性能提升的主要因素，碳、氮化物析出行为如形状、大小、分布、数量等都会对钢的性能产生很大的影响。Ti、V、Nb 等微合金元素的活性非常强，适量加入容易和钢中 C、N 元素结合析出弥散细小的第二相改善钢材的性能，同时也很容易在一些条件下和 O、N、C 等元素结合析出大尺寸化合物。在高氮高氧的条件下，元素很容易局部偏聚析出大尺寸的氮化物、氧化物、碳氮化物，降低钢的强度，韧性。合金钢中 C 和合金元素较多，而且合金原子沿晶界扩散比晶内扩散快得多，所以在凝固过程中容易在晶界严重偏析，在枝晶边界上形成连续的网状碳化物，这些碳化物会降低钢的断裂韧性，延展性，冲击韧性[37]；分布不均的大尺寸碳化物会造成 4Cr5MoSiV1 钢热疲劳性能下降，模块性能各向异性[38]。通过粉末冶金、喷淋成形等一些现代制造工艺，可以生产出碳化物更加细小，分布更加均匀的合金钢，但是其生产成本昂贵，技术含量过高，不可能被广泛使用，有必要通过加入变质剂来改善碳化物在钢中的危害。保证合金钢中析出物充分发挥有利作用的关键是能否将钢液中的 O、S、N 元素含量降低到一个较低的范围。在炼钢各个工艺中降低 O、S、N 这些杂质元素，提高钢液的纯净度，显得尤为重要。

稀土元素具有很高的活性，广泛用于钢中夹杂物的改质[39-44]。稀土元素还可以改变钢中碳化物分布、大小、尺寸、形状，从而大幅提升钢的韧性，热疲劳性能。原本存在大量网状碳化物的 D2 钢在加入稀土复合改性剂后，深色的碳化物由网状变成了粒状，相比未加稀土复合改性剂的 D2 钢拥有更高的韧性和抗裂纹扩展能力[45]。稀土会改变共晶碳化物形状[46]，使其变得更加不规则性，热稳定性降低，在高温下容易分解细化，颗粒较小的碳化物在淬火条件下容易溶解，从而提高了钢液中合金元素的固溶度，产生固溶强化提高了钢的硬度。

不含稀土元素的 21 - 4N 钢经过轧制处理后，分布不均匀的碳化物沿轧制方向呈流线型，经过0.3%稀土处理后，碳化物的分布更均匀，沿轧制方向延伸的现象得到改善，综合稀土对 21 - 4N 钢晶粒细化，改质其中的夹杂物，改善碳化物的分布，钢的抗拉强度得到提升[47]。含铌钢加入稀土后，会提升铌的析出强化效果，稀土元素抑制了铌元素在奥氏体的析出，促进在铁素体中沉淀析出[48]。稀土原子容易在晶界处偏聚，降低这块的溶解积，减少晶界处的 Nb、C 元素的偏聚。未加稀土 Ce 时，H13 钢中夹杂物主要是 $MgAl_2O_4$ 尖晶石和多层碳氮化物夹杂物，碳化物的形核核心为钢中弥散分布的 Mg、Al、O 元素构成的硬质夹杂物，这些硬质的，不规则的 $MgAl_2O_4$ 夹杂物能促进碳氮化物的形成，其和大尺寸碳氮化物是 H13 钢裂缝的来源；随着添加稀土含量的增加，做为形核核心的 $MgAl_2O_4$ 夹杂物被稀土 Ce 改质顺序为 $MgAl_2O_4 \rightarrow CeAlO_3 \rightarrow CeO$，Ce - O - S、$MgAl_2O_4$、$CeAlO_3$ 可以作为碳化物的异质形核核心，这些稀土氧化物，硫氧化物凝固过程中不能作为碳氮化物的形核核心，有效降低了了大尺寸碳氮化物数量[49-50]。

在姚兆风的研究中[51]，对含稀土微合金钢和不含稀土微合金钢进行再加热保温相同时间，含稀土微合金钢在保温结束后奥氏体晶粒明显要大于未含稀土实验钢，钢中加入稀土时，以原子、化合物的形式偏聚于晶界，降低了晶界处溶度积，从而减少了合金元素在晶界偏聚形核，促进了晶界处的第二相粒子发生固溶，本来在晶界处起钉扎晶界作用的第二相粒子固溶，使奥氏体晶粒长大。

在奥氏体相区中，偏聚在晶界等缺陷处的 Nb、C 元素不断形核长大，导致晶界处出现粗大且分布不均的铌碳化物颗粒，加入适量稀土明显可以改善这一问题。在叶文对碳化铌析出动力学的研究中[52]，660 ℃下，碳化铌析出主要由形核控制，稀土元素使碳化铌在铁素体析出，具有较多临界形核核心，促进了碳化铌析出；另一方面，稀土原子偏聚在晶界等位置，减少了其他合金元素如 Nb、C 元素在晶界偏聚析出。950 ℃下，碳化铌析出速度由扩散速度控制，稀土与 Nb、C 元素相互作用，抑制了扩散速率，减小了碳化铌的析出。因此，稀土的加入降低了 NbC 的

析出温度，抑制了其在奥氏体析出，促进了在铁素体析出，从而使析出粒子更加细小弥散。

在张红伟的研究中[53]，稀土元素的加入能促进铌的溶解，使得 NbC 的完全固溶温度降低，不同温度下固溶的 Nb、C 量也会增加。钢中加入稀土后，由于其原子半径比 Fe 原子大约 40%。因此，在固溶于基体时趋向于优先占据空位、位错、相界面、晶界等缺陷处，以降低系统的自由能。稀土在晶界处偏聚，会影响该处的溶解度积，从而阻碍合金元素在晶界的偏聚，影响碳化物在晶界的形核析出。

在吕勇的研究中[54]，加入稀土 Ce 减少了钛微合金中有害元素 O、S 的含量，使 Ti 的氧化物，碳硫化物析出量减少，增加了小尺寸 TiC 的析出量，球化并改质了 TiC - Al_2O_3复合夹杂，使其转变为小尺寸，椭圆状的 TiC - $CeAlO_3$复合夹杂；并且降低了容易在高温下析出的 Ti 的氧化物，氮化物析出量，促进了有利第二相的析出。

3　总结与展望

铌、钒、钛等合金元素碳氮化物的析出行为对钢材的性能有很大的影响。弥散细小的铌、钒、钛碳氮化物析出可以抑制奥氏体再结晶，阻碍奥氏体晶粒的长大。钒的碳化物、氮化物可以作为铁素体的形核核心，细化了凝固组织。低温下铁素体间析出的小尺寸碳化钛沉淀强化效果显著。位错处形核析出的氮化铌阻碍了位错运动，提升钢的强度。通过控制加入的合金成分以及含量可以增加对钢性能有利的第二相生成。稀土元素的加入会改变连成片的共晶碳化物形状，促进了合金元素的固溶，固溶强化提升了钢的硬度；稀土抑制了铌碳化物在高温下析出，促进了其在低温下析出，有助于析出尺寸较小的的第二相粒子；经过稀土改质后，镁铝尖晶石被改质成不可做为碳化物形核核心的稀土化合物，有效降低了大尺寸碳化物的形成；固溶的稀土原子容易偏聚在晶界处，阻碍了合金元素在晶界偏聚析出，改善了与晶界有关的性能；稀土将有棱角的、大尺寸合金碳化物改变成细小的近球形，降低了尖角状夹杂带来的应力集中。稀土对钢中碳氮化物作用效果非常明显，可以有效提升合金元素在钢中的强化作用，但是稀土元素活性很高，作用机理复杂，深入研究稀土与合金元素的第二相的作用有助于进一步发挥我国稀土资源的优势。

参考文献：

[1]　陈学文，毛新平，李烈军，等. Ti 微合金化高强耐候钢的成分设计研究[J]. 冶金丛刊，2007(5)：10-12，16.

[2]　马凤杰，包石磊，王忠英，等. 热处理工艺对 Q345D 低合金高强度钢低温冲击韧性的影响[J]. 现代冶金，2011，39(4)：8-10.

[3]　徐乃龙，王利，洪继要，等. Nb-Ti 微合金碳氮化物析出行为及微合金钢性能研究[J]. 锻压技术，2014，39(5)：121-126.

[4]　李维刚，杨 威，刘 超，等. 微合金钢碳氮化物析出的热力学仿真[J]. 系统仿真学报，2019，31(3)：520-527.

[5]　杨小刚，张立峰，任英，等. 含钛微合金钢的高温热塑性及断裂机理[J]. 工程科学学报，2016，38(6)：805-811.

[6]　蔡珍，韩斌，谭文，等. 钛微合金化技术发展现状[J]. 中国冶金，2015，25(2)：1-5.

[7]　崔辰硕，高彩茹，杨雄飞，等. V-N 微合金钢在低温区动态析出行为[J]. 钢铁钒钛，2015，36(6)：37-43.

[8]　吕志勇，张立夫，周刘建，等. 微合金钢钛氮比控制实践[J]. 鞍钢技术，2019(6)：48-51，55.

[9]　李永良，陈梦谪. 微钛钢中 TiN 析出对奥氏体晶粒长大的影响[J]. 北京师范大学学报(自然科学版)，1999(1)：3-5.

[10]　成国光，朱晓霞，彭岩峰，等. 洁净钢氮化钛凝固细化技术的基础[J]. 北京科技大学学报，2002(3)：273-275，279.

[11]　广 亮. 转炉冶炼钢水氮含量浅析//2019 年炼钢生产新工艺、新技术、新产品研讨会论文集[C]. 河北省金属学会、江苏省金属学会、山东金属学会、山西省金属学会、辽宁省金属学会、陕西省金属学会、华北理工大学、钢铁研究总院华东分院：河北省金属学会，2019：5.

[12]　王华. 钢中氮含量控制技术研究[J]. 江苏冶金，2008(1)：12-14.

[13]　左小坦，陈永峰，陶群南，等. 高合金钢中氮含量控制分析[J]. 工业加热，2019，48(4)：13-15，20.

[14]　王乐. 轴承钢夹杂物控制及精炼新工艺的研究[D]. 北京：钢铁研究总院，2018.

[15]　傅杰，朱剑，迪林，等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报，2000(8)：801-804.

[16]　陈翱，李忠华，何康，等. 钛微合金钢形变诱导析出规律的热模拟[J]. 材料热处理学报，2019，40(5)：162-167.

[17]　雷家柳，赵栋楠，朱航宇，等. 高强度帘线钢中氮化钛夹杂的固溶行为分析[J]. 中国冶金，2018，28(12)：31-35.

[18]　郁春锋，李 敬，褚祥治，等. X120 管线钢中第二相回溶及其对奥氏体晶粒尺寸的影响[J]. 金属热处理，2016，41(10)：95-98.

[19]　傅杰，朱剑，迪林，等. 微合金钢中 TiN 的析出规律研究[J]. 金属学报，2000(8)：801-804.

[20]　周德光，罗伯钢，曾 立，等. 钢中氮的控制及其对质量的影响[J]. 炼钢，2005(1)：43-46，57.

[21]　杨 ，王新华，龚志翔，等. 超低氧车轮钢中 TiN 夹杂析出的热力学分析及控制[J]. 北京科技大学学报，2010，32(9)：1138-1143.

[22]　杨跃标，邓深，樊雷，等. 钛微合金化高强钢的组织性能及强化机制[J]. 钢铁，2019，54(10)：72-79.

[23]　霍向东，夏继年，李烈军，等. 钛微合金化高强钢的研究与发展[J]. 钢铁钒钛，2017，38(4)：105-112.

[24]　毛新平，孙新军，康永林，等. 薄板坯连铸连轧 Ti 微合金化钢的物理冶金学特征[J]. 金属学报，2006，42(10)：1091-1095.

[25]　吴石新，陈登福，汪勤政，等. 钛微合金钢连铸中 TiN 与 TiC 析出热力学研究[J]. 连铸，2019，44(1)：28-34.

[26]　柴锋，师仲然，杨才福，等. 氮对钒微合金钢粗晶热影响区(CGHAZ)的组织和性能的影响[J]. 材料研究学报，2019，33(11)：848-856.

[27]　孙邦明，季怀忠，杨才福，等. V-N 微合金化钢筋中钒的析出行

为[J]. 钢铁,2001(2):44-47.
[28] 国富兴,张俊粉,赵英利,等. 微钛处理对钒微合金钢组织与力学性能的影响[J]. 钢铁钒钛,2011,32(3):21-24.
[29] 杜杰杰,孙志林,张 昕,等. 氮对高强度钢筋用钒微合金化钢冲击韧度的影响[J]. 热处理,2018,33(4):18-23.
[30] 陈龙海,李长荣,黎志英,等. HRB500E 钢中第二相 VC 的异质形核分析与晶粒细化[J]. 材料导报,2020,34(S1):436-439.
[31] 付俊岩. Nb 微合金化和含铌钢的发展及技术进步[J]. 钢铁,2005(8):1-6,25.
[32] 吴晓东,陈瑞泷,掌道新,等. 含铌 60Si2CrVAT 弹簧钢凝固过程铌偏聚的研究[J]. 铸造,2013,62(11):1111-1115.
[33] 米永峰,曹建春,张正延,等. 碳含量对钢中碳化铌在奥氏体中固溶度积的影响[J]. 钢铁,2012,47(3):84-88.
[34] 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(5):51-55,132.
[35] 石可伟,蒋栋初,郑力宁,等. 中碳铌微合金化钢 NbC 的析出控制[J]. 连铸,2020,45(3):77-80.
[36] 李晓林,肖宝亮,崔阳,等. Nb、Ti 微合金钢中碳氮化物固溶与再析出的研究[J]. 材料导报,2017,31(2):105-111.
[37] MOHAMMAD H, MAHMOOD M, AHMAD S. Effect of cerium and lanthanum on the microstructure and mechanical properties of AISI D2 tool steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 571: 193-198.
[38] 唐文军,吴晓春. 4Cr5MoSiV1 钢中碳化物对热疲劳性能影响[J]. 热处理,2003(1):32-35.
[39] 赵路遇. 微量稀土元素在铸钢中的应用[J]. 材料开发与应用,2003(3):43-46.
[40] 李琴,李涛,谢江,等. 稀土对 4145H 锻材的组织及夹杂物的影响[J]. 热加工工艺,2014,43(4):77-80.
[41] 耿宽宽,方琪,董元,等. 稀土对低碳高铌钢奥氏体晶粒尺寸及 Nb、Ti 固溶的影响[J]. 金属热处理,2016,41(1):106-110.
[42] 陈晓康,杨树峰,李京社. 含钇 E36 船板钢夹杂物改性[J]. 中国冶金,2019,29(12):25-30.
[43] 范磊. 稀土处理含硫易切削钢中的夹杂物演变行为//第九届国际稀土开发与应用研讨会暨 2019 中国稀土学会学术年会摘要集[C]. 中国稀土学会,2019:239.
[44] 王野光. 稀土耐热钢中夹杂物的演变行为及其控制//中国稀土学会. 第九届国际稀土开发与应用研讨会暨 2019 中国稀土学会学术年会摘要集[C]. 中国稀土学会,2019:243.
[45] MOHAMMAD A H, MAHMOOD M, AHMAD S. Effect of cerium and lanthanum on the microstructure and mechanical properties of AISI D2 tool steel[J]. Materials Science & Engineering A, 2013, 571: 193-198.
[46] WANG M J, LI Y M, WANG Z X, et al. Effect of rare earth elements on the thermal cracking resistance of high speed steel rolls [J]. Journal of Rare Earths, 2011, 29(5): 489-493.
[47] 余式昌,吴申庆,燕纪全,等. 稀土对 21-4N 钢显微组织和力学性能的影响[J]. 机械工程材料,2005(6):33-35,51.
[48] 刘宏亮,刘承军,王云盛,等. 稀土对 X80 管线钢中铌元素赋存状态的影响[J]. 稀土,2011,32(5):6-11.
[49] HUANG Y, CHENG G G, LI S J, et al. Effect of Cerium on the Behavior of Inclusions in H13 Steel[J]. Steel Research International, 2018, 89(12): 1-7.
[50] 黄宇,谢有,成国光,等. 稀土对于 H13 钢中大尺寸非均质形核碳化物的影响[J]. 中国稀土学报,2017,35(6):782-789.
[51] 姚兆凤,杨 凡,贺兆海,等. La 对微合金钢中奥氏体组织与析出相的影响[J]. 稀土,2020,41(5):137-142.
[52] 叶文,刘勇华,林 勤,等. 稀土对微合金钢中碳化铌析出规律的影响[J]. 中国稀土学报,1996(4):38-42.
[53] 张红伟,高雪云,王海燕,等. 稀土对管线钢中碳化物溶解与析出行为的影响[J]. 中国稀土学报,2014,32(4):482-487.
[54] 吕勇,彭军,蔡长焜,等. 稀土铈对钢中含钛夹杂物析出行为的研究[J]. 钢铁钒钛,2019,40(3):93-98.

新书邮购

《消失模铸造工艺学》

《消失模铸造工艺学》由化学工业出版社2019年5月20日出版发行。（书号:ISBN978-7-122-34175-4）

《消失模铸造工艺学》作者刘立中，历经三十多年现场实践经验的总结和理论的升华。全书总结136个案例，选用1718帧彩色照片，撰写583千字创造性的提出了消失模铸造“三场理论”，详细解读在“流场、热场、负压场”理论指导下的“消失模铸造浇注系统设计原则”，提出了“借用型腔做浇道，极致简化浇注系统”新的理念，在国内外均属首创。奠定了消失模铸造的理论基础，提出了消失模铸造研究与发展的方向。

定价：498元

邮购咨询：李巧凤　　电话/传真：029-83222071　　微信：13991824906