

基于激光共聚焦显微镜模拟微合金钢连铸过程中第二相的析出行为

唐 萍[✉], 罗琳青, 文光华, 刘 江

重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400044

✉ 通信作者, E-mail: tping@cqu.edu.cn

摘 要 通过高温激光共聚焦显微镜模拟了微合金钢在不同冷却工艺下的凝固过程, 并原位观察该过程样品表面的变化, 探讨样品表面变化与第二相析出的关联性. 研究表明: 随着微合金钢钢液的凝固冷却, 样品表面会出现细小浮凸; 该浮凸出现的温度及分布位置与第二相的析出理论计算及透射电镜表征结果一致; 通过原位观察该浮凸的产生, 可间接表征第二相的析出, 有利于分析第二相对基体组织演变的影响.

关键词 微合金钢; 连铸; 析出行为; 模拟; 激光共聚焦显微镜

分类号 TG777.1

Precipitation behaviors of secondary phases in micro-alloy steels during continuous casting simulated by CLSM

TANG Ping[✉], LUO Lin-qing, WEN Guang-hua, LIU Jiang

College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

✉ Corresponding author, E-mail: tping@cqu.edu.cn

ABSTRACT Solidification of micro-alloyed steels under different cooling processes was simulated by confocal laser scanning microscopy (CLSM), and the change of the sample surface was *in-situ* observed. The correlation between the change of the sample surface and the precipitation of secondary phases was discussed. It is found that some small reliefs appear on the sample surface during liquid steel solidification. The appearing temperature and the distribution of reliefs are consistent with the results of the theoretical calculation of secondary phase precipitation and the characterization of transmission electron microscopy (TEM). The precipitation of secondary phases can be indirectly characterized by *in-situ* observations of surface reliefs, which will be helpful to analyze the effect of secondary phases on the evolution of the matrix.

KEY WORDS micro-alloyed steels; continuous casting; precipitation behaviors; simulation; confocal laser scanning microscopy

微合金钢连铸时易在板坯表面产生横裂纹, 特别是角部横裂纹^[1]. 研究发现^[2], 板坯表面横裂纹多沿粗大的原始奥氏体晶界形成和扩展. 在奥氏体晶界呈链状分布的微合金元素碳氮化物(第二相)是微裂纹的来源. 所以在连铸过程中, 研究第二相的析出行为对解决微合金钢板坯表面横裂纹问题具有重大意义. 关于连铸过程中第二相的析出行为已有相关报道.

Suzuki 等^[3]研究了低碳含铌钢中 Nb 的碳氮化物的析出行为与高温脆性温度区的关系; Luo 等^[4]研究了含铌钢中不同 Ti 含量的第二相的析出行为对热塑性的影响; Kato 等^[5]采取快的冷却速度消除了低碳微合金钢中在奥氏体晶界聚集分布的第二相. 在现有的第二相析出的研究中多采用透射电镜(transmission electron microscope, TEM)表征并结合第二相析出热力学、动

力学理论计算^[6-8]分析第二相的析出行为,最近 Ma 等^[9]采用高温激光共聚焦显微镜(confocal laser scanning microscope, CLSM)原位观察到第二相的析出. 高温激光共聚焦显微镜表征的尺度是微米级,而钢凝固过程中析出的第二相尺寸通常属于纳米级,两者相差近千倍,所以通过高温激光共聚焦显微镜原位观察来表征第二相的析出行为值得进一步研究. 因此,本文采用高温激光共聚焦显微镜模拟低碳微合金钢不同冷却工艺下的凝固过程,通过分析第二相析出的热力学、动力学条件以及透射电镜表征探讨了高温激光共聚焦显微镜原位观察到的表面变化与第二相析出的关联性,并分析了第二相的析出对先共析铁素体分布的影响.

1 实验

实验所采用的试样取自现场铸坯,化学成分见表 1,其中 Als 为酸溶铝, Cp 为碳当量,由 Howe 公式计算^[10]得出液相线温度 T_L . A 钢种为 Ti-Nb 微合金钢, B 钢种为含 Ti 微合金钢, C 钢种为普通碳素钢. 首先利用线切割制成 $\phi 7.8 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的圆柱形试样,经砂

纸打磨抛光去除试样表面氧化层,并在超声波清洗机中清洗 10 min,然后将试样放入高温激光共聚焦显微镜加热炉内以图 1 所示的热制度进行实验. 图 1 中 T_{RH} 为试样加热温度 ($T_L + 20^\circ\text{C}$),以保证钢样熔化; 1350°C 是奥氏体长大终止温度,根据 Dippenaar 等^[2]的研究,奥氏体最终晶粒尺寸在 1350°C 已经形成; 640°C 是在保证过冷度的前提下取自奥氏体向铁素体的连续冷却转变温度 (Ar_3),见参考文献[11]. 炉内实验步骤如下: (1) 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度由室温升至 T_{RH} ,保温 5 min,以保证样品完全熔化; (2) 以 $2.5^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 的冷却速度降低到 1350°C 以保证奥氏体晶粒完全长大,保温 20 s; (3) 以不同的冷却速度 V ($0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 7.0^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$) 冷却至 640°C ,保温 2 min; (4) 随炉冷却至室温. 利用高温激光共聚焦显微镜的成像系统,原位动态观察钢液在整个凝固冷却过程中样品表面的变化,并存储为视频文件 ($15 \text{ 帧} \cdot \text{s}^{-1}$). 实验结束后,取出试样,经打磨、抛光后,用 4% 硝酸乙醇溶液腐蚀其表面,然后将试样观察面进行喷碳处理,制成碳萃取复型,在透射电镜下观察第二相形貌和分布,并用能谱分析仪分析第二相的成分.

表 1 实验钢种成分(质量分数)
Table 1 Chemical composition of experimental steels

钢种	C	Si	Mn	P	S	Als	Nb	Ti	N	Cp	$T_L / ^\circ\text{C}$
A	0.145	0.250	1.453	0.0150	0.0020	0.035	0.0200	0.0140	0.0044	0.168	1516
B	0.150	0.240	1.252	0.0150	0.0040	0.030		0.0120	0.0048	0.166	1517
C	0.136	0.220	1.374	0.0145	0.003	0.035			0.0045	0.160	1518

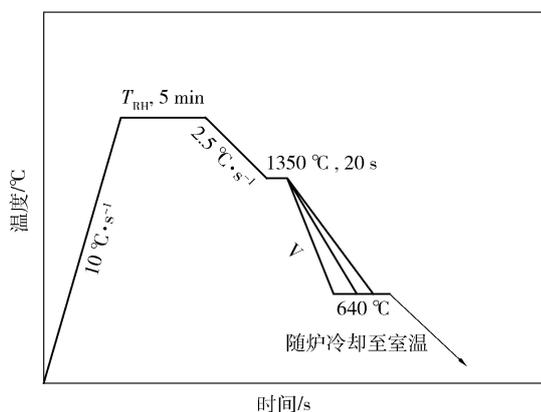


图 1 实验热制度示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the thermal cycle in experiment

2 结果与讨论

2.1 原位观察结果

2.1.1 冷却温度的影响

当冷却速度为 $3.0^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, A、B 和 C 钢种在凝固冷却过程中不同温度下样品表面原位观察结果如图

2~图 4 所示. 从图 2 可知, A 钢种在凝固冷却过程中发生三次浮凸现象. 当温度从 1399.8°C 降低到 1397.7°C 时, 样品表面第一次产生细小浮凸, 时间为 $1 \sim 2 \text{ s}$, 如图 2(a) 和 (b) 所示; 随着温度降低到 1032.4°C 时, 样品表面形成第二次细小浮凸(如图 2(c) 所示); 温度进一步降低到 953.2°C 时, 样品表面产生第三次细小浮凸(如图 2(d) 所示). 与 A 钢种相似, 不含 Nb 元素的 B 钢种随着温度降低到某几个特定的温度时, 也同样会在样品表面原位观察到细小浮凸形成的现象, 但与 A 钢种不同的是, B 钢种仅在 1409.6°C 和 1005.4°C 观察到两次(见图 3). 不含微合金元素的 C 钢种并未在凝固过程中观察到表面细小浮凸现象(见图 4).

2.1.2 冷却速度的影响

在样品表面不仅会在特定的温度出现细小浮凸, 而且当冷却速度不同时, 细小浮凸出现的位置也不同. 图 5 为 A 钢种以不同的冷却速度冷却至较低温度时的原位观察图. 从图可知, 当以较小的冷却速度冷却时, 细小浮凸集中在奥氏体晶界出现(见图 5(a)), 而

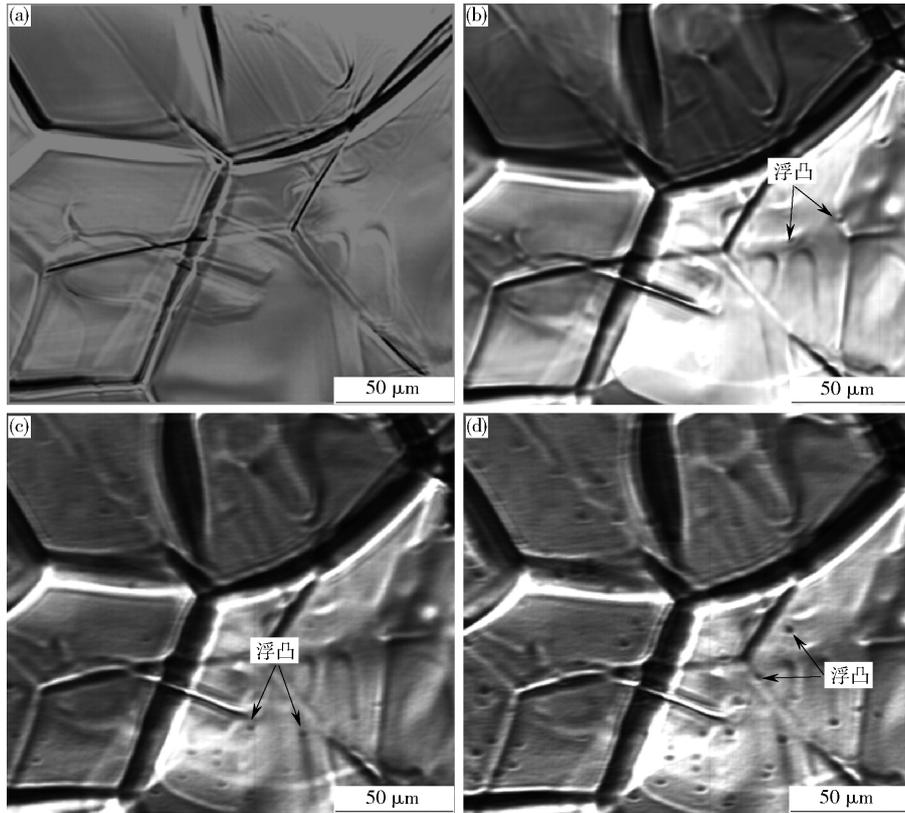


图 2 不同温度下在样品 A 表面产生的浮凸. (a) 1399.8 °C; (b) 1397.7 °C; (c) 1032.4 °C; (d) 953.2 °C

Fig. 2 Reliefs of the sample surface at different temperatures for steel A: (a) 1399.8 °C; (b) 1397.7 °C; (c) 1032.4 °C; (d) 953.2 °C

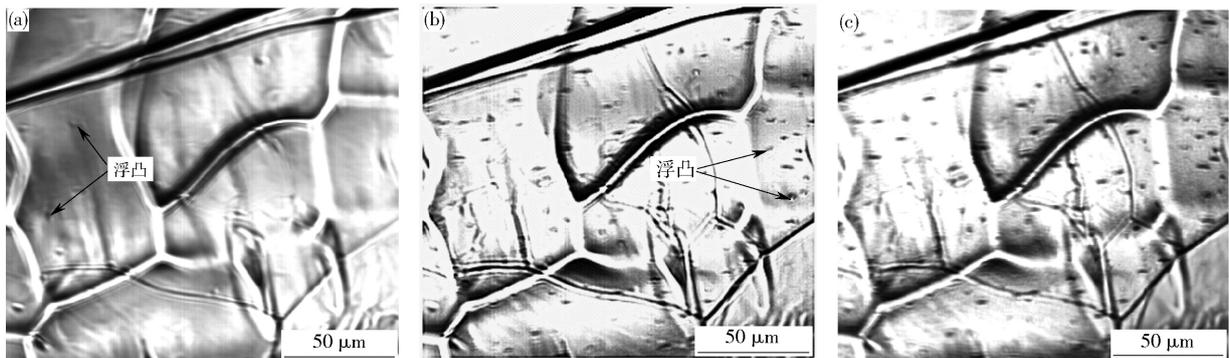


图 3 不同温度下在样品 B 表面产生的浮凸. (a) 1409.6 °C; (b) 1005.4 °C; (c) 856.4 °C

Fig. 3 Reliefs of the sample surface at different temperatures for steel B: (a) 1409.6 °C; (b) 1005.4 °C; (c) 856.4 °C

随着冷却速度的增大,其出现位置逐渐转变为晶内(见图 5(c)),当冷却速度增大到 $7.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,已经不能明显观察到该浮凸产生(见图 5(d)).

2.2 热力学、动力学分析

表面浮凸不仅会在样品温度降低到几个特定的温度时出现,还会随着冷却速度的增大呈现出由奥氏体晶界分布到晶内分布的变化趋势,由于在浮凸出现的温度没有其他相变发生,所以可认为该浮凸的出现或许与第二相析出有关.因此,利用热力学、动力学计算了第二相的析出温度并分析了不同冷却速度下第二相的分布.

根据第二相在奥氏体中的固溶度积公式^[12-13]计算了 Ti、Nb 的碳氮化物的析出温度.表 2 给出了 A、B 钢种中各第二相的析出温度.但在实际冷却过程中,由于动力学的原因,第二相的析出温度会低于理论计算值.因此根据第二相析出相变动力学理论^[14]绘制了 A 钢种中 Ti(C,N) 和 Nb(C,N) 在奥氏体中沉淀析出的沉淀量-温度-时间 (precipitation-temperature-time, PTT) 曲线,如图 6 所示.其中 t 表示时间,0.05 表示沉淀量 a 表示形核率迅速衰减为零.需要说明的是,由于连铸坯矫直过程最大应变仅为 1% 左右^[15],铸坯表层的第二相不会以位错形核为主导方式析出,所

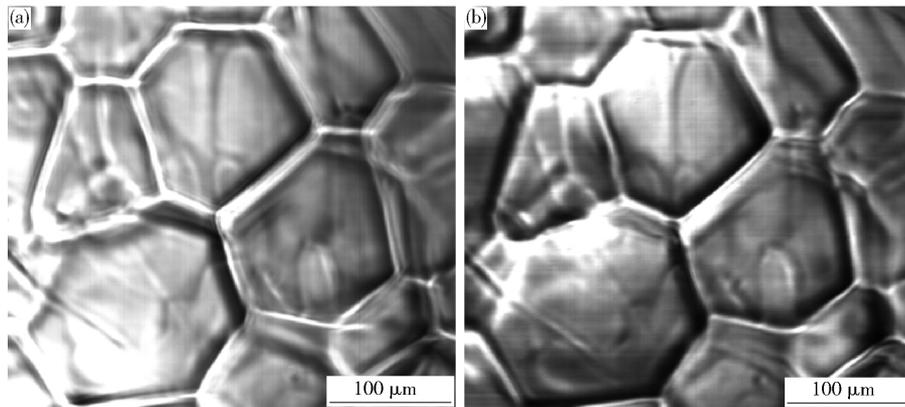
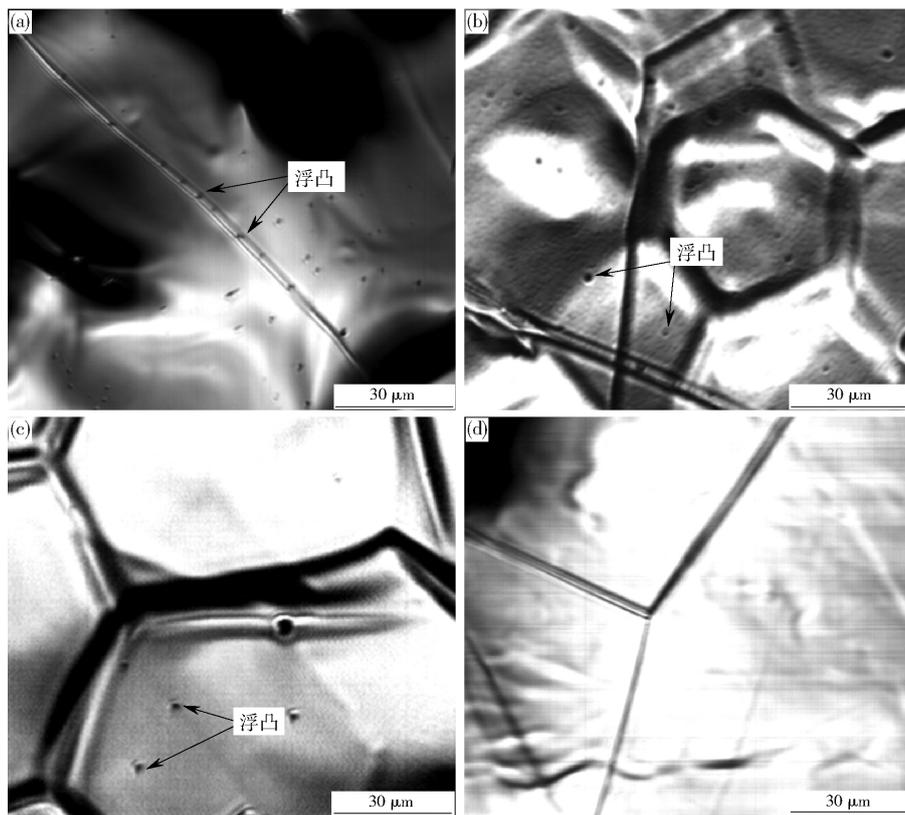


图4 不同温度下C钢种原位观察照片。(a) 1405.3 °C; (b) 675.3 °C

Fig. 4 In-situ observation images of steel C at different temperatures: (a) 1405.3 °C; (b) 675.3 °C

图5 不同冷却速度下表面浮凸分布。(a) $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $7.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ Fig. 5 Surface reliefs at different cooling rates: (a) $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $7.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

以计算时不考虑该情况。从图可知: TiN 主要在 1400 °C 左右, 以在奥氏体晶界形核的方式析出; Ti(C, N) 优先在晶界形核, 但当温度低于 1050 °C 左右时, 就转为以晶内均质形核为主导的方式析出; Nb(C, N) 主要在晶界形核(有效析出温度区间为 1000 ~ 950 °C), 但由于 A 钢种中含有 Ti 元素, Ti、Nb 的氮碳化物同为面心立方结构, 且晶格常数接近^[16], 使得 Nb(C, N) 能以先析出的 Ti(C, N) 为形核点析出, 所以其在晶内实际形核的有效温度区间应较高于理论计算值(850 ~ 800 °C), 所需孕育时间减短。B 钢种中 Ti(C, N) 在奥

氏体中沉淀析出的沉淀量-温度-时间曲线见图 7。从图可知: TiN 主要在 1400 °C 左右在奥氏体晶界形核; Ti(C, N) 优先在晶界形核, 其在晶内形核的转变温度约为 1000 °C。所以, 当冷却速度较小时, 第二相会聚集在奥氏体晶界析出, 而随着冷却速度的增大, 第二相的析出温度降低, 且析出的位置转为晶内, 进一步增大冷却速度, 第二相没有获得足够的孕育时间, 仍然固溶于基体中。这一变化的趋势在原位观察的实验结果上得到了很好体现; 而且, A、B 钢种出现表面细小浮凸的温度与各第二相的有效析出温度区间十分接近。由此可推

测: 冷却速度为 $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, A 钢种大约在 1397.7、1032.4 和 953.2 $^{\circ}\text{C}$ 分别析出了 TiN、Ti(C,N) 和 Nb(C,N); B 钢种由于不含 Nb 元素, 所以只在 1409.6 $^{\circ}\text{C}$ 和 1005.4 $^{\circ}\text{C}$ 左右析出了含 Ti 的析出物. 因此, 细小浮凸出现的温度及其分布位置, 能与第二相的析出热力学、动力学理论相吻合.

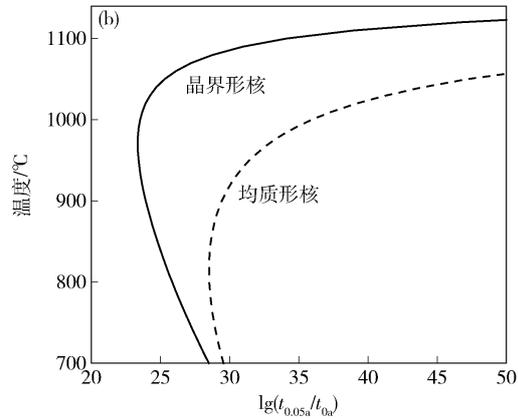
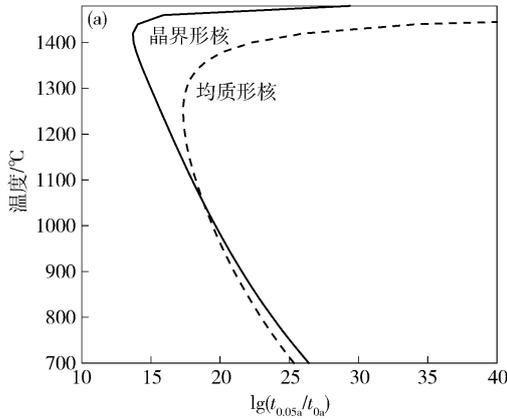


图 6 碳氮化物在奥氏体中沉淀析出的理论沉淀量-温度-时间曲线(A 钢种): (a) Ti(C,N); (b) Nb(C,N)

Fig. 6 PTT curves of M(C,N) in austenite under different nucleation mechanisms for steel A: (a) Ti(C,N); (b) Nb(C,N)

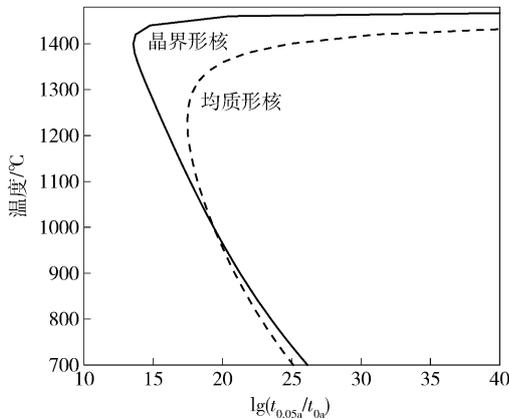


图 7 Ti(C,N) 在奥氏体中沉淀析出的理论沉淀量-温度-时间曲线曲线(B 钢种)

Fig. 7 PTT curves of Ti(C,N) in austenite under different nucleation mechanisms for steel B

2.3 透射电镜表征

为了验证原位观察的分析推论, 通过透射电镜表征了不同冷却速度下 A 钢种在铸态下第二相析出分布. 从 A 钢种的透射电镜实验观察中可知, 试样中存在两种典型的析出形貌, 即方形和近似球形, 如图 8 所示. 成分分析发现, 两种形貌的析出物都含有 Nb 元素, 但方形析出物含 Nb 量少, 更接近 Ti(C,N), 而近似球形的析出物含 Nb 量多, 为 Nb、Ti 的复合碳氮化物 ((Nb,Ti)(C,N)). 随着冷却速度的增大, 第二相的分布也确实呈现出由奥氏体晶界聚集呈链状分布(见图 9(a)) 到弥散分布于晶内(见图 9(c)), 最后观察不到第二相从基体中析出的趋势(见图 9(d)).

表 2 第二相析出温度

Table 2 Precipitation temperature of secondary phases $^{\circ}\text{C}$			
钢种	TiN	Ti(C,N)	Nb(C,N)
A	1493	1174	1123
B	1482	1166	

2.4 表面浮凸产生机理

无论是从热力学、动力学理论分析, 还是通过透射电镜表征验证都能证明表面浮凸确实是由第二相的析出造成的. 产生这种现象的原因可能是: 当样品温度较高时, 微合金元素 M(Ti,Nb) 及 C、N 原子在奥氏体中固溶度较高, 基体与溶质原子保持相对稳定的状态(见图 10(a)). 随着冷却过程的进行, 溶质原子会发生偏聚或脱溶以析出第二相, 该过程会导致第二相析出位置的周围局部区域成为原子的“贫区”, 并与其周围基体形成比容差, 使得该局部区域的体积膨胀, 从而形成表面浮凸(见图 10(b)). 当析出一定数量的第二相时, 数个浮凸叠加所得到的表面浮凸的尺寸远远大于第二相本身的尺寸(图 10(c)), 使得它能被高温激光共聚焦显微镜捕捉到, 所以尽管通过高温激光共聚焦显微镜观察不到第二相本身, 但还是能通过观察样品表面的细小浮凸实现第二相分布的原位间接表征.

2.5 第二相对先共析铁素体分布的影响

亚共析微合金钢连铸过程中, 第二相的析出会对基体组织的演变产生影响, 如先共析铁素体的转变. A、B 钢种除 Nb 元素以外的元素含量相近, 因此通过高温激光共聚焦显微镜原位观察了 A、B 钢种先共析铁素体转变的过程, 并分析了 Nb(C,N) 对先共析铁素体分布的影响. 图 11 给出了两个钢种在冷却速度为 $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ 时先共析铁素体分布. 当奥氏体晶内有弥散分布的 Nb(C,N) 时, Nb(C,N) 析出消耗了基体中 C 原子, 促使先共析铁素体在其附近形核, 使得先共析铁素体集中在晶内分布, 如图 11(a) 所示; 而当基体中不

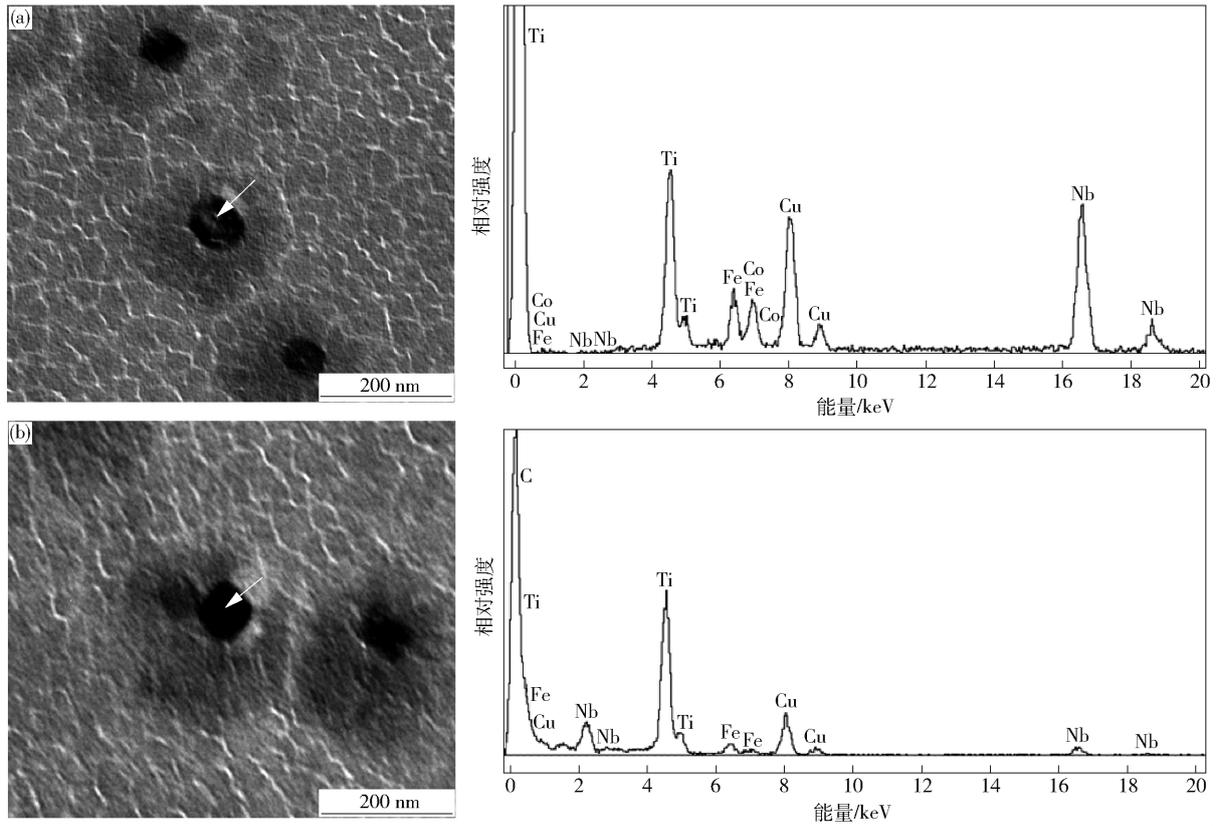


图 8 析出物形貌与成分. (a) (Nb,Ti)(C,N); (b) Ti(C,N)

Fig. 8 Morphology and composition of precipitates: (a) (Nb,Ti)(C,N); (b) Ti(C,N)

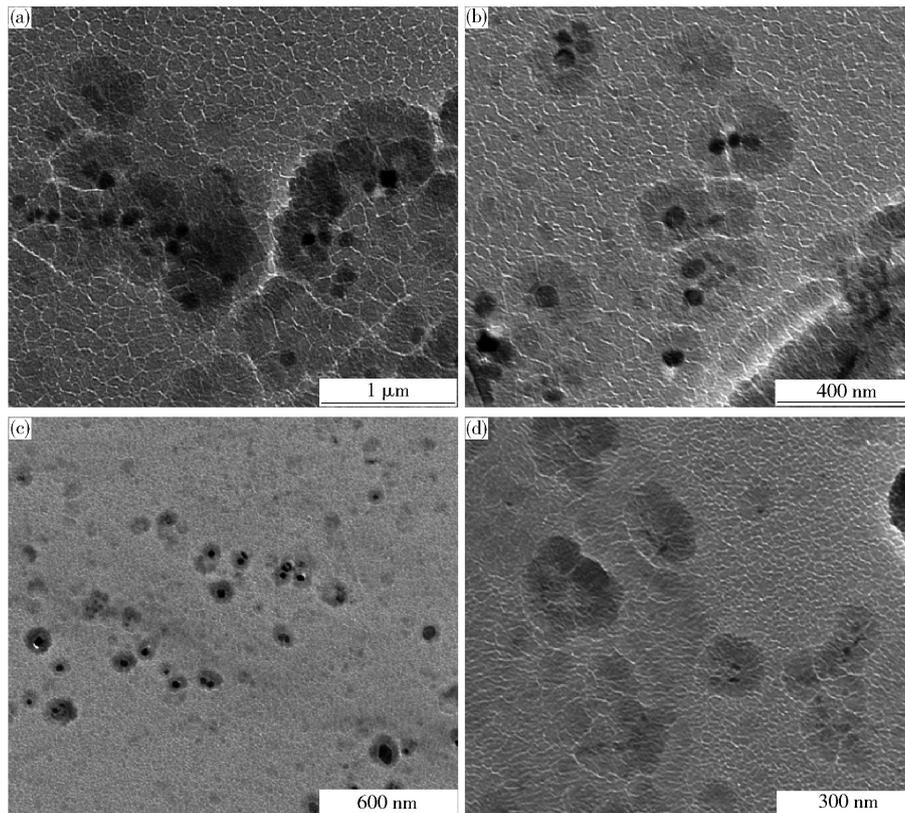


图 9 不同冷却速度下析出物分布(透射电镜). (a) $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $7.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

Fig. 9 Precipitation distribution at different cooling rates (TEM): (a) $1.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (b) $3.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (c) $5.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$; (d) $7.0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$

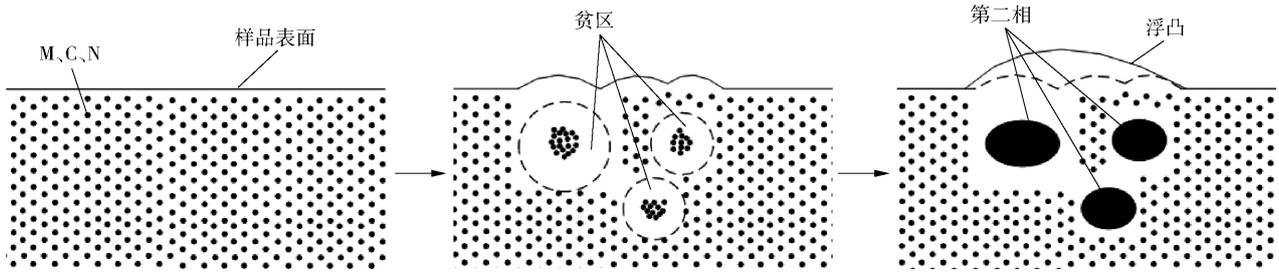


图 10 表面浮凸产生机理示意图
 Fig. 10 Illustration of surface relief formation

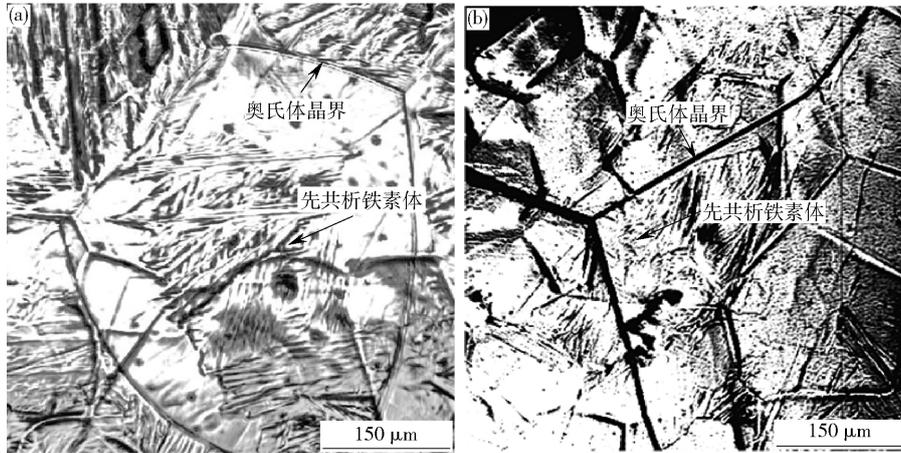


图 11 不同钢种的铁素体分布。(a) A 钢种; (b) B 钢种
 Fig. 11 Ferrite distribution of experimental steels: (a) steel A; (b) steel B

存在 Nb(C, N) 时, 先共析铁素体主要沿晶界分布(见图 11(b))。

3 结论

(1) 随着微合金钢钢液的凝固冷却, 样品表面会产生细小浮凸, 该浮凸出现的温度与分布位置与第二相的析出理论计算及透射电镜表征结果相一致。

(2) 第二相析出时, 其形成原子偏聚或脱溶, 导致第二相析出位置附近局部区域成为微合金元素及 C、N 原子的“贫区”, 使得该局部区域与周围基体产生比容差, 促使浮凸的产生。

(3) 通过原位观察表面细小浮凸的产生, 可间接表征连续冷却过程中第二相的析出, 有利于分析第二相对基体组织演变的影响。

参 考 文 献

[1] Szekeres E S. A review of strand casting factors affecting transverse cracking // *Proceedings of the 6th International Conference on Clean Steel*. Hungary, 2002: 324
 [2] Dippenaar R, Moon S C, Szekeres E S. Strand surface cracks: the role of abnormally large prior-austenite grains. *Iron Steel Technol*, 2007, 4(7): 105
 [3] Suzuki K, Miyagawa S, Saito Y, et al. Effect of microalloyed nitride forming elements on precipitation of carbonitride and high

temperature ductility of continuously cast low carbon Nb containing steel slab. *ISIJ Int*, 1995, 35(1): 34
 [4] Luo H, Karjalainen L P, Porter D A, et al. The influence of Ti on the hot ductility of Nb-bearing steels in simulated continuous casting process. *ISIJ Int*, 2002, 43(3): 273
 [5] Kato T, Ito Y, Wamoto M K, et al. Prevention of slab surface transverse cracking by microstructure control. *ISIJ Int*, 2003, 43(11): 1742
 [6] Yong Q L, Liu Z D, Sun X J, et al. Theoretical calculation for equilibrium solubility and compositional coefficient of V(C, N) in V-bearing microalloyed steel. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2005, 26(2): 20
 (雍岐龙, 刘正东, 孙新军, 等. 钒微合金钢中碳氮化钒固溶量及化学组成的计算与分析. *钢铁钒钛*, 2005, 26(2): 20)
 [7] Yong Q L, Chen M X, Pei H Z, et al. Theoretical calculation for PTT curve of microalloy carbonitride precipitated in ferrite. *J Iron Steel Res*, 2006, 18(3): 30
 (雍岐龙, 陈明昕, 裴和, 等. 微合金碳氮化物在铁素体中沉淀析出的 PTT 曲线的理论计算. *钢铁研究学报*, 2006, 18(3): 30)
 [8] Strid J, Easterling K E. On the chemistry and stability of complex carbide and nitrides in microalloyed steels. *Acta Metall*, 1985, 33(11): 2057
 [9] Ma F J, Wen G H, Wang W L. Effect of cooling rates on the second-phase precipitation and proeutectoid phase transformation of a Nb-Ti microalloyed steel slab. *Steel Res Int*, 2013, 84(4): 370

- [10] Li Y, Wen G, Luo L, et al. Study of austenite grain size of microalloyed steel by simulating initial solidification during continuous casting. *Ironmaking Steelmaking*, 2015, 42(1): 41
- [11] Ma F J. *Precipitation Behavior of the Second Phase and Microstructural Evolution of the Surface Layer of Micro-alloyed Slabs in Continuous Casting* [Dissertation]. Chongqing: Chongqing University, 2010
(马范军. 微合金钢铸坯第二相析出行为及表层组织演变研究[学位论文]. 重庆: 重庆大学, 2010)
- [12] Narita K. Physical chemistry of the groups VI_a (Ti, Zr), V_a (V, Nb, Ta) and the rare earth elements in steel. *Trans Iron Steel Inst Jpn*, 1975, 15: 145
- [13] McLean A, Kay D A R. Control of inclusions in high-strength, low-alloy steels // *Microalloying '75*, New York, 1977: 215
- [14] Yong Q L. *Secondary Phases in Steels*. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006
(雍岐龙. 钢铁材料中的第二相. 北京: 冶金工业出版社, 2006)
- [15] Suzuki M, Hayashi H, Shibata T, et al. Simulation of transverse crack formation on continuously cast peritectic medium carbon steel slabs. *Steel Res*, 1999, 70(10): 412
- [16] Drian H A, Pickering F B. Effect of Ti addition on austenite grain growth kinetics of medium carbon V-Nb steels containing 0.008%–0.18% N. *Mater Sci Technol*, 1991, 7(2): 176