

超低碳微合金钢中硼的偏聚

Segregation of Boron in Ultralow-carbon Micro-alloy Steels

赵守田¹, 吴平¹, 陈森¹, 赵鑫¹, 苑少强², 王学敏³, 杨善武³, 贺信莱³

(1 北京科技大学 应用科学学院, 北京 100083; 2 唐山学院 科研处, 河北 唐山 063000; 3 北京科技大学 材料科学与工程学院, 北京 100083)

ZHAO Shou-tian¹, WU Ping¹, CHEN Sen¹, ZHAO Xin¹,
YUAN Shao-qiang², WANG Xue-min³, YANG Shan-wu³, HE Xin-lai³

(1 School of Applied Science, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China; 2 Department of Scientific Research, Tangshan College, Tangshan 063000, Hebei, China; 3 School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

摘要: 用硼径迹显微照相技术研究了超低碳微合金钢从 1150℃ 以 5℃/s 冷却到 850℃ 过程中硼晶界偏聚的形成与发展过程, 测量了不同温度时硼富集因子与贫化区宽度, 分析了铜元素对硼晶界偏聚的影响。结果表明: 在冷却初始阶段, 晶界硼偏聚量迅速增加, 在 1000℃ 左右达到最大值后, 随着温度的降低, 硼晶界偏聚量开始逐渐减少, 在 910℃ 左右达到最小, 温度继续降低, 晶界上硼的偏聚量又开始增加。实验结果还表明添加铜元素能促进硼向晶界的偏聚。

关键词: 硼; 非平衡偏聚; 铜

中图分类号: TG111.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2009)04-0006-04

Abstract: By means of Particle Tracking Autoradiography (PTA), the segregation of boron to grain boundaries in ultralow-carbon micro-alloy steels during cooling from 1150℃ to 850℃ at 5℃/s was investigated. The enrichment factors and widths of boron depletion zone were measured at different temperatures, and the effect of copper on the segregation of boron was analyzed. The results show that the concentration of boron at the grain boundary increases and reaches its maximum at about 1000℃ at the beginning of the cooling; after that, it decreases gradually to a minimum with temperatures decreasing to 910℃; and then, it increases again. Experiments also indicate that the segregation of the boron could be enhanced *via* adding copper.

Key words: boron; non-equilibrium segregation; copper

微合金化与控轧控冷技术相结合可获得高强度高韧性钢^[1-4], 通过控制冷速及不同温度时的变形量、变形速率等因素, 使钢具有超细晶粒的下贝氏体、条状马氏体等组织, 从而获得高的强度和韧性。已有研究表明^[5-8] 硼在晶界的偏聚可以影响形核控制的相变, 如铁素体、粒状贝氏体及上贝氏体相变等, 促进下贝氏体、条状马氏体等相变的发生。冷却过程中硼的偏聚状态会对钢的性能产生重要的影响, 本工作研究了超低碳微合金钢冷却过程中硼偏聚发生发展的动态过程以及铜元素的添加对硼晶界偏聚的影响。

1 实验材料及方案

实验材料选用超低碳微合金钢。其化学成分见表 1, 其中 1[#] 样品不含铜, 2[#] 样品含有 0.46% (质量分

数) 的铜, 对比研究添加铜元素对硼晶界偏聚的影响。样品在北京科技大学 25kg 真空炉上冶炼, 真空浇铸, 破真空水冷锭模加速凝固。铜锭在 1200℃ 加热均匀化后锻成 $\phi 14\text{mm}$ 圆棒, 车去脱硼层后加工成哑铃状试样, 试样总长为 30mm, 其中, 哑铃杆直径为 8mm, 长为 10mm。

试样热处理在 Gleeble 1500 热模拟机上进行。试样首先以 10℃/s 加热到 1250℃ 保温 15min, 再以 2℃/s 冷却到 1150℃ 保温 10min, 然后以 5℃/s 分别冷却到 1120, 1090, 1060, 1030, 1000, 970, 940, 910, 880℃ 和 850℃ 后水淬。试样中 B 的分布用径迹显微照相技术^[9] 显示, 该技术利用¹⁰B 在热中子照射下发生裂变反应在固体探测膜上留下的蚀坑的分布来显示样品中 B 的分布, 探测灵敏度为 $10^{-4}\%$, 空间分辨率约为 2 μm , 用专用软件^[10] 统计分析了各样品中硼偏聚的

表 1 实验用钢的化学成分 (质量分数/%)
Table 1 Chemical composition of steels tested (mass fraction/%)

Steel	C	Si	Mn	S	P	Nb	Ti	B	Cu	Fe
1 [#]	0.048	0.27	1.69	0.0087	0.0070	0.053	0.013	0.0016		Bal
2 [#]	0.044	0.22	1.67	0.0083	0.0065	0.046	0.016	0.0020	0.46	Bal

富集因子和贫化区宽度,其中富集因子为晶界硼浓度与基体硼浓度之比,贫化区宽度定义为从晶界中心到晶内硼原子分数上升到基体硼原子分数 90% 处的距离。

结果与讨论

1 冷却过程中硼的分布

图 1 为 1[#] 样品在 1150℃ 保温后以 5℃/s 直接水淬以及从 1150℃ 分别冷却到 1000、910℃ 及 850℃ 水淬样品的典型径迹显微照片。从径迹显微照片上可看

出,在 1150℃ 保温 10min 后水淬时,已形成隐约连续的蚀坑带。贺信莱等^[11] 的研究表明在 1150℃ 用冰盐水淬火可以抑制硼在淬火过程的偏聚,并证实在此温度时硼是均匀分布的,因此可以推测本工作在 1150℃ 径迹显微照片观测到的少量硼偏聚是在水淬过程中产生的,偏聚量随着水淬温度的降低而减小,由径迹显微照片上可看出,从 1150℃ 冷却到不同温度水淬后,硼的偏聚量都要比在 1150℃ 保温后直接水淬时大,由此可以推断本实验发现的硼晶界偏聚规律反映了从 1150℃ 以 5℃/s 冷却到 850℃ 时硼的偏聚规律。

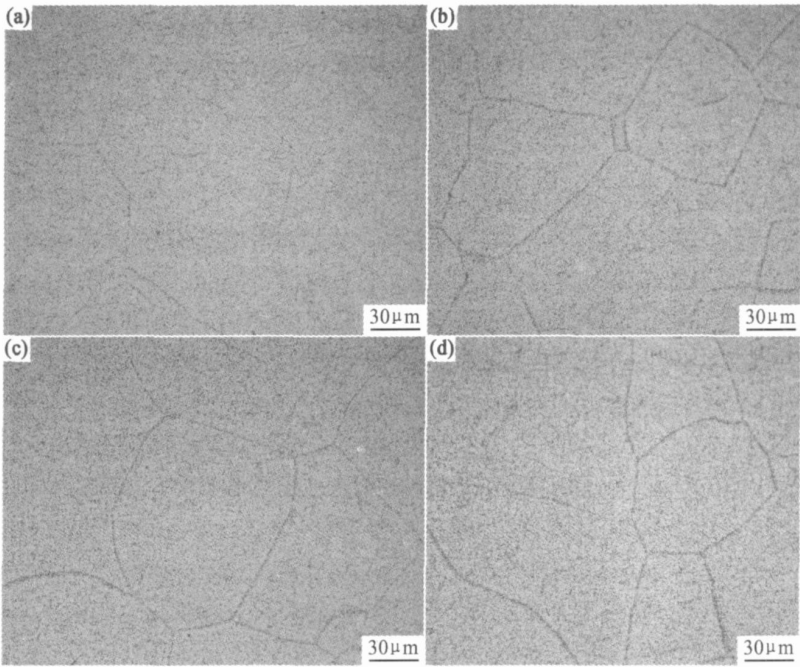


图 1 1[#] 样品以 5℃/s 冷却到不同温度时硼的分布情况 (a) 1150℃; (b) 1000℃; (c) 910℃; (d) 850℃
Fig. 1 Boron distribution in the 1[#] samples cooled from 1150℃ to different temperatures at 5℃/s
(a) 1150℃; (b) 1000℃; (c) 910℃; (d) 850℃

对从 1150℃ 分别冷却到 1120、1090、1060、1030、1000、970、940、910、880℃ 和 850℃ 时径迹显微照片进行观察,发现冷却到 1000℃ 过程中,蚀坑带逐渐变得清晰,蚀坑带内的蚀坑密度增大,蚀坑带变宽。从 1000℃ 继续冷却到 910℃ 过程中,蚀坑带内的蚀坑逐渐减少,蚀坑带宽度也变窄。继续冷却到 850℃ 过程中,蚀坑带内的蚀坑又逐渐增多。

图 2 为 2[#] 样品在 1150℃ 保温后以 5℃/s 直接水淬及从 1150℃ 分别冷却到 1090、970℃ 及 850℃ 水淬的典

型径迹显微照片。2[#] 样品冷却过程中蚀坑带的变化情况与 1[#] 样品相似。在 1150℃ 时已可看到隐约连续的蚀坑带,冷却到 1090℃ 过程中,蚀坑带内的蚀坑逐渐增多,从 1090℃ 冷却到 970℃ 过程中,蚀坑带内的蚀坑又逐渐减少,冷却到 970℃ 的径迹照片上蚀坑带内的蚀坑明显少于冷却到 1090℃ 的蚀坑带内的蚀坑,继续冷却到 850℃ 过程中,蚀坑带内的蚀坑又开始增加。

定量统计与分析

图 3 为用专用软件统计的 1[#]、2[#] 样品冷却到不

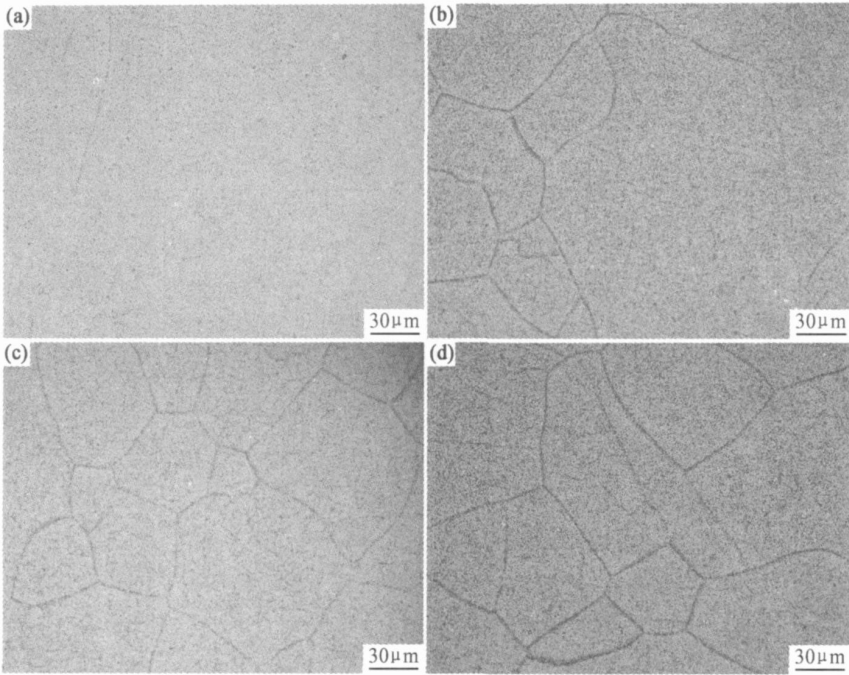


图 2 2# 样品 5 °C/s 冷却到不同温度时硼的分布情况 (a) 1150 °C; (b) 1090 °C; (c) 970 °C; (d) 850 °C
Fig. 2 Boron distribution in the 2# samples cooled from 1150 °C to different temperatures at 5 °C/s
(a) 1150 °C; (b) 1090 °C; (c) 970 °C; (d) 850 °C

同温度时的富集因子与贫化区宽度图。可以看出, 在冷却到 1000 °C 过程中, 1# 样品的富集因子与贫化区宽度逐渐变大, 在 1000 °C 时达到最大值。继续冷却到 910 °C 过程中, 1# 样品的富集因子与贫化区宽度逐渐

减小, 在 910 °C 时达到较小值。继续冷却到 850 °C 过程中, 富集因子与贫化区宽度又逐渐变大。2# 样品的变化与 1# 样品相似, 在冷却到 1090 °C 过程中逐渐增大, 继续冷却到 970 °C 过程中又逐渐减小, 从 970 °C 继续冷

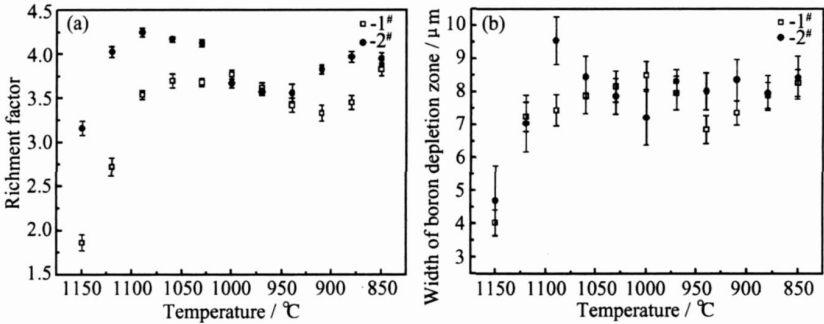


图 3 1# , 2# 样品中富集因子(a)、贫化区宽度(b)与温度的关系
Fig. 3 The variations of enrichment factor(a), width of boron depletion zone(b) in the 1# and 2# samples versus temperature

却又逐渐增大。

已有研究表明^[11-13] 微合金钢冷却过程形成的硼晶界偏聚属于非平衡偏聚。非平衡偏聚^[14-16] 是基于过饱和空位与溶质原子形成复合体, 复合体扩散到晶界后, 空位消失在晶界, 溶质原子就留在晶界附近, 从而造成溶质原子在晶界的富集, 这种偏聚是不稳定的, 在一定条件下, 偏聚到晶界的溶质原子会扩散回晶内(称为反偏聚或反向扩散), 从而使这种偏聚减小甚至消失。贺信莱等^[12, 17] 研究表明非平衡偏聚过程中偏

聚到晶界的硼来自两侧的贫化区, 富集因子的变化反映了晶界上硼浓度的变化, 贫化区宽度的变化反映了复合体向晶界的扩散情况。

1# 样品在冷却到 1000 °C 过程中, 复合体快速扩散到晶界附近区域并分解为硼原子及空位, 空位在晶界湮灭, 硼原子则留在晶界附近, 形成了硼的富集区, 富集区附近成了贫硼区, 随着温度的降低, 越来越多的复合体扩散到晶界上, 贫化区宽度越来越宽, 晶界上的硼浓度越来越大。随着温度的降低, 前一阶段形成的富

集区与贫化区间大的硼的浓度梯度使硼的反向扩散越来越明显,同时贫化区与富集区间的复合体的浓度梯度减小,使得扩散到晶界的复合体逐渐减少,因此在这一阶段晶界上的硼浓度与贫化区宽度均逐渐减小。

3 铜对冷却过程中硼偏聚的影响

对比图3中1[#]和2[#]样品富集因子与贫化区宽度随温度变化可以看出,在冷却初始阶段,2[#]样品的富集因子与贫化区宽度迅速增大,在1090℃达到最大,1[#]样品的富集因子与贫化区宽度则缓慢增加,直到1000℃才达到最大,2[#]样品富集因子的最大值也比1[#]样品富集因子的最大值大,可见添加铜元素能促进硼向晶界的偏聚,增大硼的最大晶界偏聚量。

偏聚量达到最大后,随着温度的降低,2[#]样品的贫化区宽度迅速减小,富集因子却并未迅速减小,而是保持在较高的水平直到较低温度,而1[#]样品的富集因子和贫化区宽度在达到最大值后,随着温度的降低快速减小,由此可以推断偏聚量达到最大后,2[#]样品中硼的反向扩散没有1[#]样品中明显,即添加铜元素影响了硼的反向扩散。ZHOU等^[20]在研究超低碳贝氏体钢中添加铜和硼对变形引起的Nb(C,N)析出过程的影响时发现,同时加入Cu、B比单独加入铜或者硼更能促进Nb(C,N)析出,本实验发现铜能促进硼的晶界偏聚,这两种现象可能有一定联系,但这还需要进一步的实验研究。

3 结论

(1)超低碳微合金钢从1150℃以5℃/s冷却到850℃过程中,在冷却初始阶段,晶界硼偏聚量迅速增加,在1000℃左右达到最大值。随着温度的降低,硼晶界偏聚量开始逐渐减少,在910℃左右达到最小。温度继续降低,晶界上硼的偏聚量又开始增加。

(2)添加铜元素能加快冷却过程中硼向晶界的偏聚过程。

参考文献

- [1] SHANG C J, WANG X M, HE X L, et al. A special TMCP used to develop a 800MPa grade HSLA steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 8(3): 224–228.
- [2] YANG S W, WANG X M, SHANG C J, et al. Relaxation of deformed austenite and refinement of bainite in a Nb-containing microalloyed steel [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2001, 8(3): 214–217.
- [3] 王学敏, 尚成嘉, 杨善武, 等. 组织细化的控制相变技术机理研究[J]. 金属学报, 2002, 38(6): 661–666.
- [4] YAKUBTSOV I A, PORUKS P, BOYD J D. Microstructure and mechanical properties of bainitic low carbon high strength plate steels [J]. Materials Science and Engineering A, 2008, 480:

109–116.

- [5] HUMPHREYS A O, LIU D S, TOROGHINEZHAD M R, et al. Effect of chromium and boron additions on the warm rolling behavior of low carbon steels [J]. ISIJ International, 2002, 42: s52–s56.
- [6] WANG X M, HE X L. Effect of boron addition on structure and properties of low carbon bainitic steels [J]. ISIJ International, 2002, 42: s38–s46.
- [7] OKAGUCHI S, MAKINO H, HAMADA M, et al. Development and mechanical properties of X120 linepipe [J]. International Journal of Offshore and Polar Engineering, 2004, 14: 29–35.
- [8] KOO J Y, LUTON M J, BANGARU N V, et al. Metallurgical design of ultra high-strength steels for gas pipelines [J]. International Journal of Offshore and Polar Engineering, 2004, 14: 2–10.
- [9] HE X L, CHU Y Y. The application of $^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ fission reaction to study boron behaviour in materials [J]. J Phys: Appl Phys, 1983, 16: 1145–1158.
- [10] 吴平, 于栋友, 贺信莱. 硼径迹显微照相技术图像分析软件的设计[J]. 物理实验, 2005, 25(10): 21–24.
- [11] KARLSSON L, NORDEN H, ODELIUS H. Non-equilibrium grain boundary segregation of boron in austenitic stainless steel—I. Large scale segregation behavior [J]. Acta Metallurgica, 1988, 36: 1–12.
- [12] HE X L, CHU Y Y, JONAS J J. Grain boundary segregation of boron during continuous cooling [J]. Acta Metallurgica, 1989, 37: 147–161.
- [13] JAHAZI M, JONAS J J. The non-equilibrium segregation of boron on original and moving austenite grain boundaries [J]. Materials Science and Engineering A, 2002, 335: 49–61.
- [14] FAULKNER R G. Non-equilibrium grain boundary segregation in austenitic alloys [J]. Journal of Materials Science, 1981, 16: 373–383.
- [15] 褚幼义, 贺信莱, 唐立, 等. 硼在奥氏体晶界的两类偏聚[J]. 金属学报, 1987, 23(3): A169–A175.
- [16] XU T D, CHEN B Y. Kinetics of non-equilibrium grain boundary segregation [J]. Progress in Materials Science, 2004, 49: 109–208.
- [17] 贺信莱, 褚幼义, 柯俊. 硼向奥氏体晶界的非平衡偏聚 [J]. 金属学报, 1982, 18(1): 1–10.
- [18] ASAHI H. Effects of Mo addition and austenitizing temperature on hardenability of low alloy B-added steels [J]. ISIJ International, 2002, 42(10): 1150–1155.
- [19] 吴平, 贺信莱, 曹兵, 等. 冷却过程中硼的晶界非平衡偏聚实验观察[J]. 北京科技大学学报, 2002, 24(1): 29–33.
- [20] ZHOU G F, WEN M B, LI P H, et al. Effect of copper and boron content on strain-induced Nb(C,N) precipitation in ULCB steels at hot deformation temperature [J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2000, 13(2): 623–628.

收稿日期: 2008-09-28; 修订日期: 2008-12-19

作者简介: 赵守田 (1976—), 男, 博士研究生, 从事微量元素的晶界偏聚研究, 联系地址: 北京市海淀区学院路30号北京科技大学应用学院物理系535信箱 (100083), E-mail: shou_tian@hotmail.com