

文章编号:1674-9669(2017)01-0035-07

DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2017.01.006

微合金钢中纳米碳化物分析方法

杜开平, 于月光, 张淑婷, 史记

(北京矿冶研究总院, 北京 100160)

摘要:针对 Ti 微合金钢, 分别采用直接减薄、萃取复型以及无损电解等方法分析钢中纳米碳化物, 并将三者检测结果进行对比。研究表明: 对于直接减薄样品而言, 可获得纳米碳化物与基体的取向关系, 并分析纳米碳化物的形成过程; 而萃取复型和无损电解样品则可较为轻松的观察到直接减薄样品不易观察的微量 MC 型纳米碳化物 (M_3C/MC 质量分数高达 45)。同时, 由于直接减薄和萃取复型样品仅能观察某一平面的纳米碳化物, 而无损电解可获得某一尺寸立方体内的纳米碳化物, 故后者检测结果更具有代表性和可重复性。此外, 无损电解提取纳米碳化物后, 结合化学相分析、X 射线小角散射等方法可获得纳米碳化物的物相组成和粒度分布特征, 检测结果更为全面。

关键词:微合金钢; 纳米碳化物; 直接减薄; 萃取复型; 无损电解

中图分类号:TF142.13 **文献标志码:**A

Detection method of nano-carbide precipitates in microalloyed steel

DU Kaiping, YU Yueguang, ZHANG Shuting, SHI Ji

(Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100160, China)

Abstract: The nano-carbide precipitates in Ti microalloyed steel are obtained through direct thinning. Extraction replica and nondestructive electrolysis extraction, and different detection methods of nano-carbide precipitates are also compared. In the case of direct thinning, the orientation relationship between the nano-carbide precipitates and the matrix can be identified and used to analyze the formation process of nano-carbide precipitates. Since the M_3C/MC mass fraction is more than 45, the MC-type carbide is more difficult to be observed for the direct thinning as compared in the case of extraction replica and nondestructive electrolysis extraction. In addition, direct thinning and extraction replica are only used to observe nano-carbide precipitates in a plane, while nondestructive electrolysis extraction can be used to observe the nano-carbide precipitates in a cube with a certain size, thus delivering representative and repeatable test results. Furthermore, after obtaining the nano-carbide precipitates by nondestructive electrolysis extraction, the phase composition and the particle size distribution of nano-carbide precipitates can be investigated through chemical phase analysis and X-ray small angle scattering. Therefore, the analysis results of nano-carbide precipitates obtained by nondestructive electrolysis extraction are more comprehensive.

Keywords: microalloyed steel; nano-carbide precipitates; direct thinning; extraction replica; nondestructive electrolysis extraction

收稿日期: 2016-05-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51234002)

通信作者: 杜开平 (1987-), 男, 博士, 工程师, 主要从事低碳钢中析出强化机理等方面的研究, E-mail: dukaping@foxmail.com.

微合金技术是 20 世纪钢铁工业领域最突出的成就之一^[1],将 Ti、Nb、V 等微合金元素加入普通碳素钢中,可显著提升钢材的强度、韧性等性能,并广泛应用于国民经济及国防工业的各个领域^[2].近年来,微合金钢性能的提升已逐步成为反映国家钢铁工业水平的重要标志.历经日本^[3]、韩国^[4]和中国^[5]等钢铁大国数十年来的发展,微合金钢强化机理研究已逐步由细晶强化转变为析出强化.

析出强化是通过钢中弥散分布的细小析出相(纳米碳化物),与位错发生交互作用而提高钢强度的强化方式^[6].根据位错与析出相交互作用的差异,析出强化表现出 2 种不同的强化机制:一是析出相尺寸较小,位错运动切割质点造成共格应变的切割机制^[7-8];二是析出相尺寸较大,位错运动绕过质点造成共格关系完全破坏的绕过机制^[9].近年来,日本 JFE 钢铁公司采用 0.04 %C-1.5 %Mn-0.09 %Ti-0.2 %Mo 的成分体系,利用析出强化方式成功开发出 780 MPa 级汽车用板带钢^[10],目前已发展至 1 180 MPa 级^[11].

尽管已针对微合金钢中纳米碳化物的析出规律和强化机理开展了大量研究工作^[12-16],但纳米碳化物的定量分析研究仍有待进一步发展.随着纳米表征技术的发展,钢中纳米碳化物的分析手段也在不断进步,分辨率达 0.2 nm 的透射电子显微镜可清晰观测钢中纳米碳化物.归纳而言,目前,透射电子显微镜的试样制备有以下 3 种方法:第 1,钢样直接减薄观测,包括离子减薄和双喷减薄^[12,17],论文采用双喷减薄;第 2,萃取复型纳米碳化物观测^[15,18];第 3,无损电解提取纳米碳化物观测^[2],并结合化学相分析^[19]及 X 射线

小角散射^[20]获得纳米碳化物的物相组成及粒度分布特征.尽管纳米碳化物分析方法已逐步明确,但尚未对其进行深入对比.因此,文中以 Ti 微合金钢为研究对象,分别采用上述 3 种分析方法考察纳米碳化物并进行对比,探讨不同分析方法的适用范围.

1 材料及方法

实验用 Ti 微合金钢的化学成分如表 1 所列,将其置于 1 250 ℃电阻炉中保温 3 h,然后,在 Φ450 mm 辊式热轧机组和超快速冷却装置上将钢坯厚度由 100 mm 轧制至 12 mm,轧制工艺参数如表 2 所列.

Ti 微合金钢轧制完成后,采用以下 3 种方法处理.第 1,直接减薄,在钢样中心处切取薄膜样品并机械减薄至 50 μm,然后采用双喷减薄仪进行减薄,并使用透射电子显微镜对纳米碳化物进行观察.第 2,萃取复型,钢样打磨抛光后在 5 %硝酸酒精溶液中深腐蚀,在腐蚀好的金相样上蒸发沉积一层较厚碳膜后,将其再次放入硝酸酒精溶液中进行二次侵蚀以分离复型样品,将复型样品置于铜网上后使用透射电子显微镜对纳米碳化物进行观察.第 3,无损电解,采用无损电解提取技术将纳米碳化物从组织中电解出来,经选择性分离可得到 MC 和 M₃C 型纳米碳化物,进一步使用化学相分析(包括 XRD,相类型鉴定及结构分析)、X 射线小角散射及透射电子显微镜等检测方法,获得纳米碳化物的物相组成、粒度分布及形貌特征.

表 1 Ti 微合金钢的化学成分/(质量分数,%)
Table 1 Chemical composition of Ti microalloyed steel/(mass fraction,%)

元素名称	C	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Al	N	O
成分	0.15	0.98	0.28	0.015	0.005	0	0.08	0.02	(4.0~5.0)×10 ⁻⁵	(4.0~5.0)×10 ⁻⁵

表 2 轧制工艺参数
Table 2 Rolling process parameters

粗轧温度/℃	精轧温度/℃	水冷速度/(℃·s ⁻¹)	轧制规格/mm
1 050	860	40	12

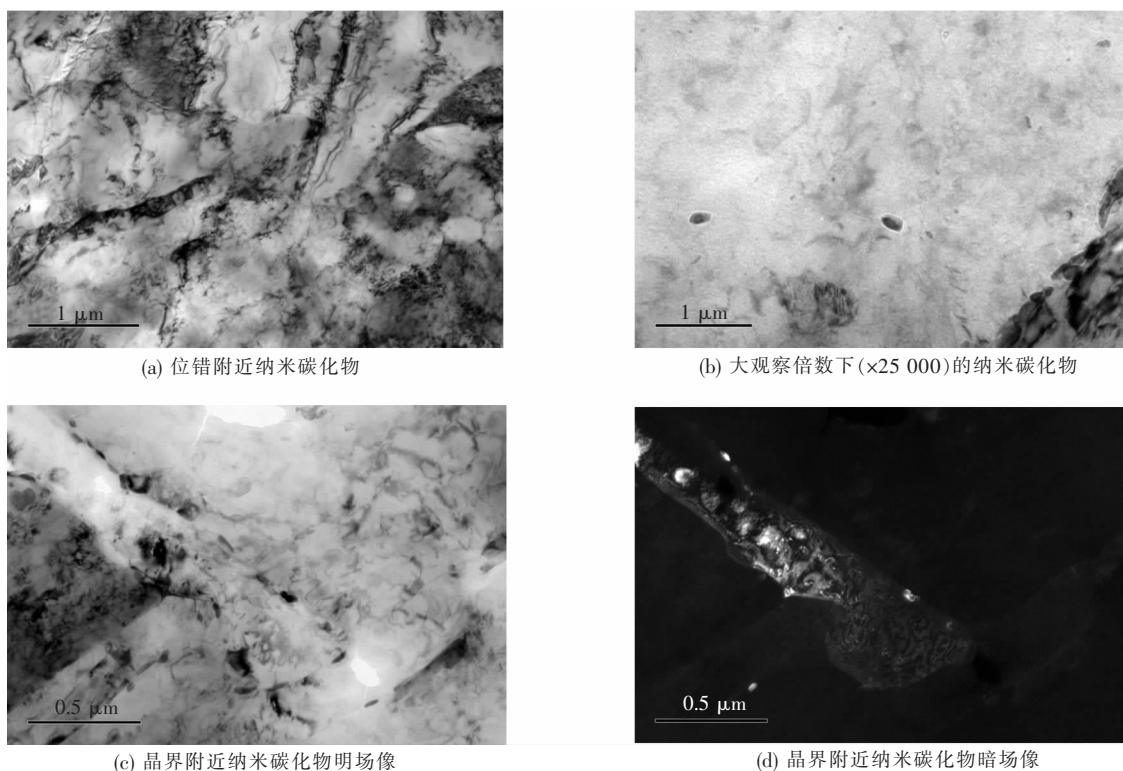


图 1 直接减薄样品中纳米碳化物的分布情况

Fig. 1 Distributions of nano-carbide precipitates obtained by direct thinning

2 结果及讨论

2.1 直接减薄

直接减薄样品中纳米碳化物的分布情况如图 1 所示. 该实验条件下, Ti 微合金钢存在板条状组织, 且大量纳米碳化物钉扎于高密度的位错线和位错胞附近, 强化钢铁韧性. 此外, 纳米碳化物亦可在晶界附近聚集 (如图 1(c)), 通过明、暗场像对比可知, 该视场下主要为 60~100 nm 纳米碳化物. 晶界附近聚集形成纳米碳化物的主要原因有以下两方面: 其一, 晶体形成中, 晶体在结晶凝固的过程中不断将高熔点的碳化物推向晶界, 并最终聚集于最后结晶的晶界附近; 其二, 晶体形成后, 能量较高的晶界区域容易析核, 从而促进碳化物析出.

为明确 Ti 微合金钢中纳米碳化物的化学成分, 进一步对图 1 中纳米碳化物进行 EDS 能谱分析, 典型 EDS 能谱结果如图 2 所示. 能谱结果表明: 直接减薄样品中所观察到的纳米碳化物主要为 M_3C 型纳米碳化物, 且在该视场下并未发现 MC 型纳米碳化物.

2.2 萃取复型

由于微合金钢基体的干扰, 使得采用上述直接减

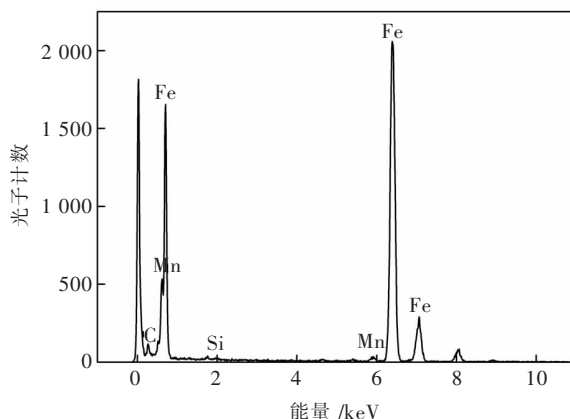


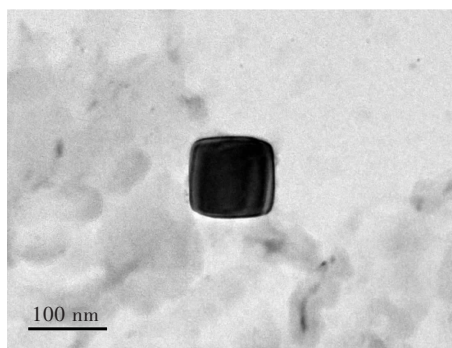
图 2 直接减薄样品中纳米碳化物的典型 EDS 能谱

Fig. 2 Typical EDS spectrum of nano-carbide precipitates obtained by direct thinning

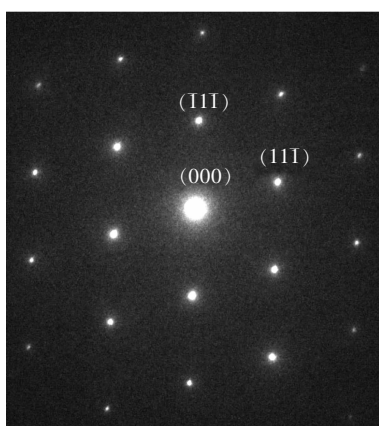
薄样品时, 难以观测 MC 型纳米析出物. 因此, 将纳米碳化物与微合金钢基体分离, 可有效解决上述问题.

MC 型纳米碳化物的透射电镜明场像、电子衍射谱及 EDS 能谱如图 3 所示. 图 3 中 MC 型纳米碳化物尺寸约为 100 nm, 且呈现四边形结构. 钢中 MC 型纳米碳化物形貌大体呈现四边形的原因: 当奥氏体开始析出 MC 时, 在界面能的作用下, 析出物基本保持球形, 但随着析出物不断长大, 界面能逐渐失去主

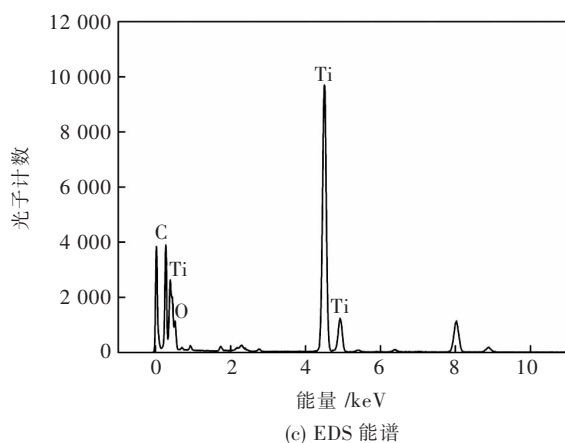
导地位,而界面台阶处则成为新扩散来的原子最佳附着反应位置,进而使得析出物逐步转变为四边形。



(a) 明场像



(b) 电子衍射谱

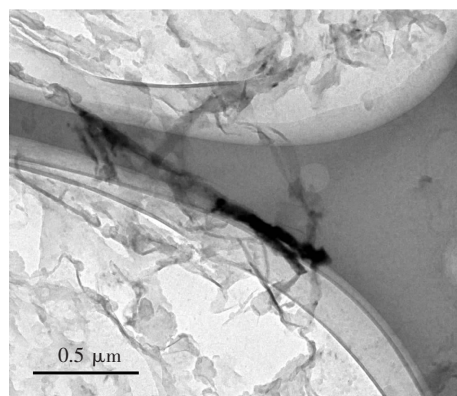


(c) EDS 能谱

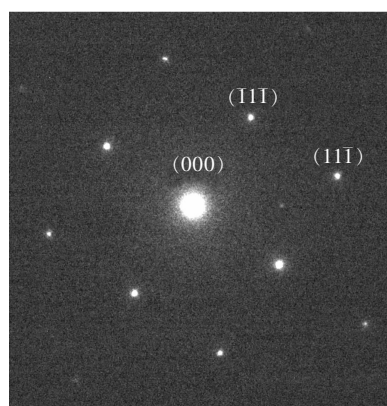
图 3 萃取复型提取 MC 型纳米碳化物的透射电镜像

Fig. 3 TEM images of MC precipitates obtained by extraction replica

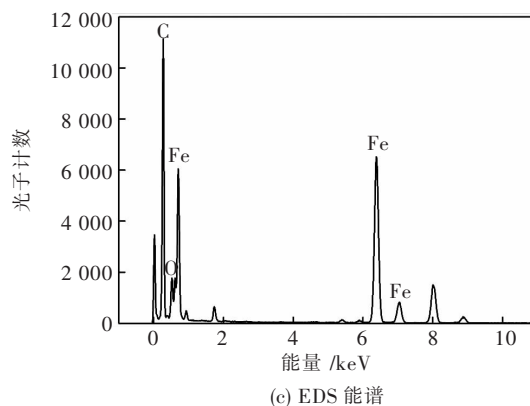
此外,萃取复型样品观察到了针状 M_3C 型纳米碳化物,其透射电镜明场像、电子衍射谱及 EDS 能谱如图 4 所示。但是,由于碳膜强度及 M_3C 型纳米碳化物与微合金钢基体的结合强度等问题,萃取复型样品并未体现出类似于直接减薄样品中 M_3C 型纳米碳化物的数量优势。同时,由于已将纳米碳化物与基体分离,故无法观测纳米碳化物在基体中的析出位置及与基体晶格之间的原子排列取向关系。



(a) 明场像



(b) 电子衍射谱



(c) EDS 能谱

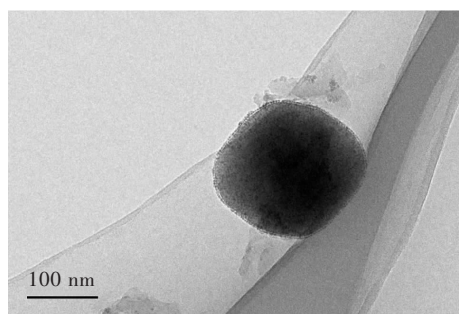
图 4 萃取复型提取 M_3C 型纳米碳化物的透射电镜像

Fig. 4 TEM images of M_3C precipitates obtained by extraction replica

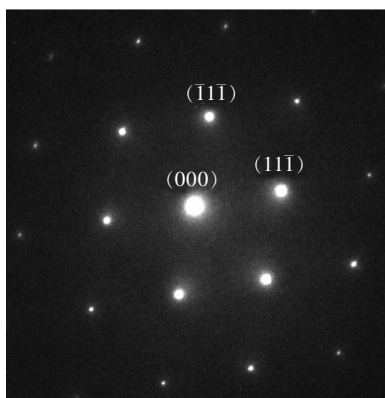
2.3 无损电解

为提高对纳米碳化物的观察效果,在无损电解提取纳米碳化物后,对其进行选择性分离,将 MC 及 M_3C 型碳化物分离开来透射电子显微镜表征、化学相分析及 X 射线小角散射。

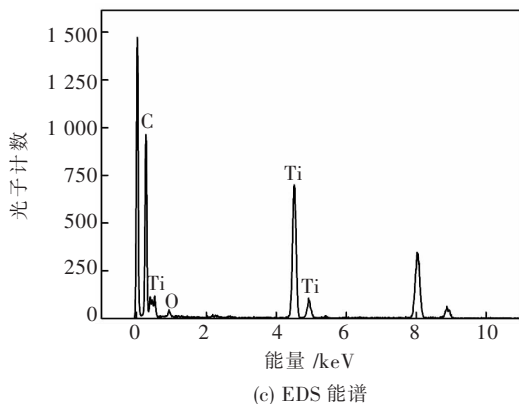
1) 形貌特征. MC 型纳米碳化物的透射电镜明场像、电子衍射谱及 EDS 能谱如图 5 所示。从图 5 中可观察到直径可达 180 nm 的单颗粒大尺寸 MC 析出物,与萃取复型样品类似,其形状亦基本呈四边形结构。二者对比可说明,萃取复型和无损电解法不会影响纳米碳化物形貌特征。



(a) 明场像



(b) 电子衍射谱

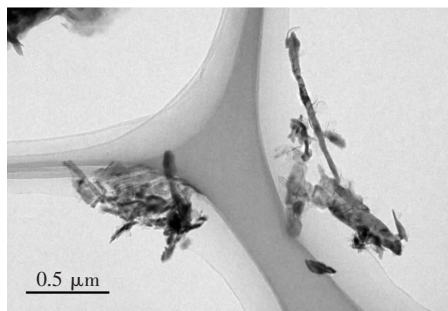


(c) EDS 能谱

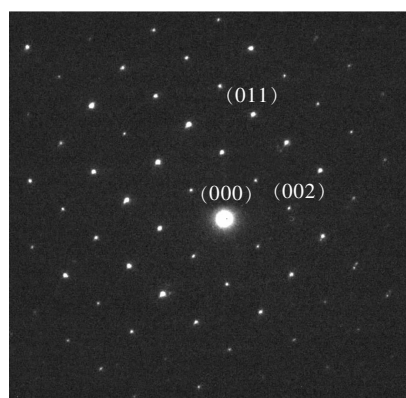
图 5 无损电解提取 MC 型纳米碳化物的透射电镜像
Fig. 5 TEM images of MC precipitates obtained by nondestructive electrolysis extraction

相比于萃取复型方法,通过无损电解方法可观察到针状和片状 2 种形态的 M_3C 型析出物. 针状 M_3C 型纳米碳化物的透射电镜明场像、电子衍射谱及 EDS 能谱如图 6 所示. 片状 M_3C 型纳米碳化物的透射电镜明场像、电子衍射谱及 EDS 能谱如图 7 所示. 本质而言,片状 M_3C 型纳米碳化物旋转 90° 观察即可得到针状 M_3C 型纳米碳化物,故二者形态差异主要取决于观察角度.

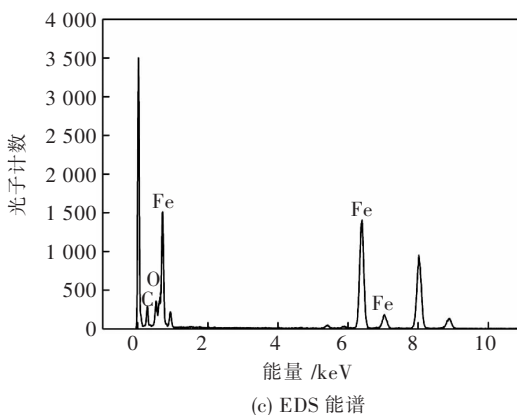
2) 物相特征. 由于无损电解方法提取的 MC 及 M_3C 型纳米碳化物已被选择性分离,故可分别针对二



(a) 明场像



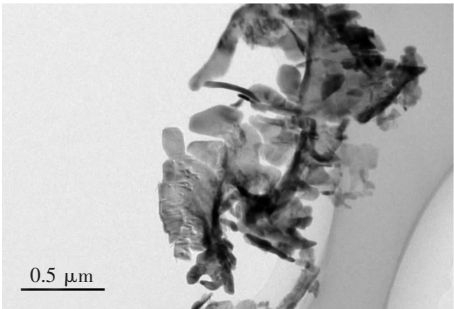
(b) 电子衍射谱



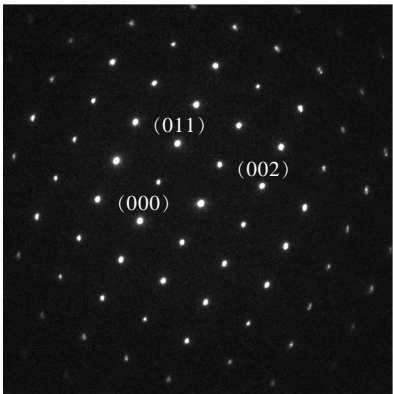
(c) EDS 能谱

图 6 无损电解提取针状 M_3C 型纳米碳化物的透射电镜像
Fig. 6 TEM images of needle shape M_3C precipitates obtained by nondestructive electrolysis extraction

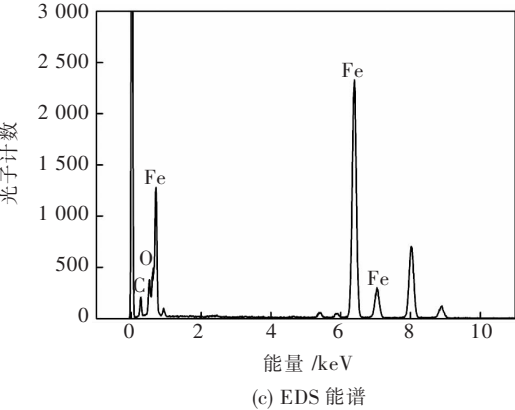
者开展化学相分析(包括 XRD, 相类型鉴定及结构分析), 结果汇总于表 3. Ti 微合金钢中纳米碳化物主要为 M_3C 类型的 $(Fe_{0.986}Mn_{0.014})_3C$, 其在钢中的质量分数达到了 1.411 3%; 而 $M(C,N)$ 类型的 $Ti(C_{0.672}N_{0.328})$ 在钢中的质量分数仅为 0.031 3%. 在文章采用的轧制工艺条件下,前者是后者的 45 倍. 正如前文所述,由于 MC 型纳米碳化物的质量分数远低于 M_3C 型纳米碳化物,故通过直接减薄对其进行透射电镜分析需花费较大精力. 因此,为提高对 MC 型纳米碳化物的观察效果,可采用萃取复型和无损电解等方法.



(a) 明场像



(b) 电子衍射谱



(c) EDS 能谱

图 7 无损电解提取片状 M_3C 型纳米碳化物的透射电镜像
Fig. 7 TEM images of flat shape M_3C precipitates obtained by nondestructive electrolysis extraction

表 3 M_3C 及 MC 类纳米碳化物占钢的质量分数
Table 3 Mass fraction of M_3C and MC precipitates

相类别	相结构	相占钢的质量分数 /%	点阵常数 /nm	晶系
MC	$Ti(C_{0.609}N_{0.391})$	0.031 3	$a_0=0.429\sim0.430$	面心立方
			$a_0=0.448\ 3\sim0.451\ 0$	
M_3C	$(Fe_{0.986}Mn_{0.014})_3C$	1.411 3	$b_0=0.503\ 3\sim0.508\ 0$ $c_0=0.673\ 7\sim0.673\ 0$	正交

3) 粒度分布特征. 采用 X 射线小角散射分别考察 MC 和 M_3C 型纳米碳化物的粒度分布特征, 检测结果如图 8 所示. 由图 8 可知, MC 和 M_3C 型纳米碳

化物的平均粒度分别为 102.30 nm 和 67.90 nm.整体而言, M_3C 型纳米碳化物粒度小于 MC 型纳米碳化物粒度. 值得注意的是, 在文章采用的轧制工艺条件下, MC 型纳米碳化物粒度分布呈现小尺寸颗粒和大尺寸颗粒较多, 而中间段尺寸颗粒较少的分布特征; M_3C 型纳米碳化物粒度分布呈现中间段尺寸颗粒较为集中的分布特征.

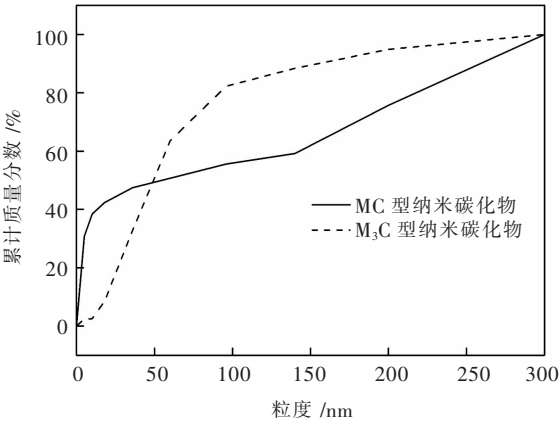


图 8 MC 和 M_3C 型纳米碳化物的粒度分布
Fig. 8 Size distribution of MC and M_3C precipitates

2.4 纳米碳化物分析方法的比较

综合上述分析可知,直接减薄、萃取复型以及无损电解等方法均可用来分析微合金钢中纳米析出物,但三者各有特色,三者比较汇总于表 4.

表 4 微合金钢中纳米碳化物分析方法的比较
Table 4 Comparison of different detection method of nano-carbide precipitates in microalloyed steel

类别	直接减薄	萃取复型	无损电解
制样	简单	较为简单	复杂
与基体取向关系	保留	丢失	丢失
观察低质量分数纳米碳化物	不易	容易	容易
观察纳米碳化物区间	某一平面	某一平面	某一尺寸立方体
可获纳米碳化物信息	形貌	形貌	形貌物相组成粒度分布

对于直接减薄而言,其优势为保留了纳米碳化物与基体晶格之间的原子排列取向关系,且制样过程简单;但由于基体的干扰,观察质量分数较低的纳米碳化物时需花费较大周期,例如文中未观察到 MC 型纳米碳化物. 此外,其仅能观察某一平面的纳米碳化物特征,结果具有一定偶然性.同时,由于样品具有磁性,存在损伤透射电子显微镜的可能.

对于萃取复型而言,由于其消除了基体的干扰,可清晰观察到质量分数较低的纳米碳化物,并完全保留了纳米碳化物的形貌特征;但却丢失了纳米碳化物与基体晶格之间的原子排列取向关系,且同样仅能观察某一平面的纳米碳化物特征.同时,相比于直接减薄,萃取复型样品制备过程略微复杂.

对于无损电解而言,与萃取复型类似,其亦将纳米碳化物与基体分离,但其分离的纳米碳化物并不属于某一平面,而是属于某一尺寸立方体,故更能完整代表纳米碳化物的形貌特征,例如文中观察到了呈针状和片状的 M_3C 型纳米碳化物.此外,由于已将 MC 与 M_3C 型纳米碳化物选择性分离,故可分别对二者进行化学相分析和 X 射线小角散射,进而明确二者的物相组成及粒度分布特征,所获得实验结果更为全面.但是,如同萃取复型,该方法亦丢失了纳米碳化物与基体晶格之间的原子排列取向关系,且制样过程远复杂于萃取复型.

综合而言,3种微合金钢中纳米碳化物的分析方法各有优势,在实际操作中,应根据三者适用范围和检测需求进行合理选择,以获得最佳检测效果.

3 结 论

1)将钢样直接减薄制备透射电子显微镜样品观察纳米碳化物,制样过程简单,可发现其大部分聚集于位错及晶界附近,产生钉扎效应强化钢铁韧性;但是,由于基体的干扰,在该平面视场范围内,未发现质量分数较少的 MC 型纳米碳化物,观察结果具有一定偶然性.

2)萃取复型纳米碳化物进行观测,制样过程较为简单,并可较为容易观测到 MC 型纳米碳化物的形貌特征;同时,由于碳膜强度及碳化物与基体结合强度等因素,萃取复型样品中 M_3C 型纳米碳化物的数量优势并不明显;此外,与直接减薄样品类似,对某一平面纳米碳化物观测具有一定偶然性.

3)无损电解提取纳米碳化物,并对其进行选择性分离可分别获得 MC 和 M_3C 型纳米碳化物,该方法制样过程极为复杂;同时,由于纳米碳化物取自某一尺寸立方体,故纳米碳化物检测结果具有可重复性;此外,结合化学相分析和 X 射线小角散射,可进一步获得纳米碳化物的物相组成和粒度分布特征,检测结果全面.

参考文献:

- [1] 翁宇庆. 超细晶钢: 钢的组织细化理论与控制技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003.
- [2] FU J, LI G, MAO X, et al. Nanoscale cementite precipitates and comprehensive strengthening mechanism of steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011, 42(12): 3797-3812.
- [3] SHIGA C, HIRAO K. Development of high-strength steel in STX-21 project and associated tasks [J]. Welding Technique, 1998, 7: 81-87.
- [4] PARK J W, KIM J W, CHUNG Y H. Grain refinement of steel plate by continuous equal-channel angular process[J]. Scripta Materialia, 2004, 51(2): 181-184.
- [5] 傅杰, 李光强, 于月光, 等. 基于纳米铁碳析出物的钢综合强化机理[J]. 中国工程科学, 2011, 13(1): 31-42.
- [6] WANG Z, GUO Y, SUN D, et al. Texture comparison of an ordinary IF steel and a high-strength IF steel under ferritic rolling and high-temperature coiling[J]. Materials Characterization, 2006, 57(4): 402-407.
- [7] 雍岐龙. 钢铁材料中的第二相[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- [8] PICKING F B, 刘嘉禾. 钢的组织与性能[M]. 北京: 科学出版社, 1999.
- [9] GLADMAN T. Second phase particle distribution and secondary recrystallisation[J]. Scripta Metallurgica et Materialia, 1992, 27(11): 1569-1573.
- [10] SETO K, FUNAKAWA Y, KANEKO S. Hot rolled high strength steels for suspension and chassis parts "NANOHITE" and "BHT steel"[J]. JFE Technical Report, 2007, 10: 19-25.
- [11] FUNAKAWA Y, SHIOZAKI T, TOMITA K, et al. Development of high strength hot-rolled sheet steel consisting of ferrite and nanometer-sized carbides[J]. ISIJ International, 2004, 44(11): 1945-1951.
- [12] CHEN C Y, YEN H W, KAO F H, et al. Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides[J]. Materials Science and Engineering: (A), 2009, 499(1): 162-166.
- [13] LEE W B, HONG S G, PARK C G, et al. Influence of Mo on precipitation hardening in hot rolled HSLA steels containing Nb[J]. Scripta Materialia, 2000, 43(4): 319-324.
- [14] 杜开平, 于月光, 张淑婷, 等. 超快速冷却条件下 Ti 微合金钢中纳米碳化物及其强化作用[J]. 有色金属科学与工程, 2016, 7(4): 27-32.
- [15] CAO J, YONG Q, LIU Q, et al. Precipitation of MC phase and precipitation strengthening in hot rolled Nb-Mo and Nb-Ti steels[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(24): 10080-10084.
- [16] 唐延川, 康永林, 岳丽娟, 等. 热轧终轧温度对形变时效状态 QBe2 合金薄板性能的影响[J]. 有色金属科学与工程, 2014, 5(5): 39-44.
- [17] CHARLEUX M, POOLE W J, MILITZER M, et al. Precipitation behavior and its effect on strengthening of an HSLA-Nb/Ti steel[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32 (7): 1635-1647.
- [18] POORHAYDARI K, IVEY D G. Application of carbon extraction replicas in grain-size measurements of high-strength steels using TEM[J]. Materials Characterization, 2007, 58(6): 544-554.
- [19] 钢铁研究总院. 钢和铁镍基合金的物理化学相分析[M]. 上海: 上海科技出版社, 1981.
- [20] 李冬玲, 方建锋, 刘庆斌, 等. X-射线小角散射法测定钢铁及合金中析出相的粒度[J]. 冶金分析, 2008, 28(3): 1-8.